



**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**FAKULTA TEXTILNÍ**



Studijní obor: 3106T 002 Chemická technologie textilní

Zaměření: Chemická technologie textilní

**KATEDRA TEXTILNÍ CHEMIE**

**Sorpce nanočástic  $\text{TiO}_2$  na plazmou předupravené substráty**

**Sorption of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on plasma prefinished materials**

Diplomant:

Radek Ledvinka

Vedoucí práce:

Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant:

Ing. Mária Průšová

Rozsah práce: 101 stran

počet obrázků: 79

počet tabulek: 39

---

## **Zadání**

## Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 25.5.2009

.....

podpis

## Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za odborné vedení při její tvorbě. Dále děkuji Ing. Janě Mullerové, Ph.D. a Ing. Márii Průšové za cenné připomínky a rady k tématu.

Za vstřícnost a ochotu při měření UPF faktoru děkuji Ing. Martině Vikové.

Rád bych také poděkoval svým rodičům, kteří mě během studia podporovali.

## **Anotace**

Tato diplomová práce se zabývá vlivem předúpravy plazmou na sorpci nanočástic oxidu titaničitého na různé substráty. Nanočástice byly aplikovány z vodného prostředí na substráty. Oxid titaničitý byl detekován pomocí několika metod. Jedná se o metody LIBS, AAS, UV absorpce, UPF a rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Nakonec byla u vzorků provedena zkouška fotoaktivity.

**Klíčová slova:** plazma, oxid titaničitý, LIBS

## **Annotation**

This diploma work deals with the influence of plasma prefinishing on sorption of titanium dioxide nanoparticles on various materials. Nanoparticles on materials were applied from aqueous environment. Titanium dioxide was detected using several methods as LIBS, AAS, UV absorption, UPF and scanning electron microscopy (SEM). Finally the test of photoactivity was performed.

**Key words:** plasma, titanium dioxide, LIBS

### Seznam použitých symbolů a zkratek

<b>Zkratka</b>	<b>Význam</b>	<b>Jednotka</b>
UV záření	Ultrafialové záření	[-]
VIS	Viditelné spektrum	[-]
IR	Infračervené záření	[-]
ablace	odnětí částic z povrchu tělesa	[-]
UPF	Ultraviolet Protection Factor (Ultrafialový ochranný faktor)	[-]
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Spektroskopie laserem indukovaného plazmatu)	[-]
AAS	atomová absorpční spektroskopie	[-]
amu	atomová hmotnostní konstanta (atomic mass unit)	[-]
č.	číslo	[-]
Tab.	tabulka	[-]
Obr.	obrázek	[-]
např.	například	[-]
apod.	a podobně	[-]
atd.	a tak dále	[-]
tj.	to je	[-]
lat.	latinsky	[-]
dtex	jednotka jemnosti příze	[-]
A	absorbance	[-]
PA	polyamid	[-]
PL	polyester	[-]
PP	polypropylen	[-]
PC	polyakrylonitril	[-]
CO	bavlna	[-]
PE	polyethylen	[-]
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu	[°C]
T <sub>M</sub>	Teplota tání	[°C]
λ	Vlnová délka	[nm]
SEM	Rastrovací environmentální elektronový mikroskop	[-]
TEM	Transmisní elektronový mikroskop	[-]

## Obsah:

Zadání .....	2
Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Anotace .....	5
Seznam použitých symbolů a zkratk .....	6
Obsah: .....	7
<b>1 ÚVOD</b> .....	9
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	10
<b>2.1 Plazma</b> .....	10
2.1.1 Plazma - základní charakteristika .....	10
2.1.1.1 Definice plazmatu .....	11
2.1.1.2 Kolektivní chování.....	11
2.1.1.3 Kvazineutralita.....	11
2.1.1.4 Elektrická vodivost .....	12
2.1.1.5 Stupeň ionizace .....	12
2.1.1.5.1 Dělení podle stupně ionizace: .....	13
2.1.1.6 Teplota .....	13
2.1.1.7 Debyeovo stínění .....	13
2.1.1.7.1 Debyeova stínicí délka.....	14
2.1.1.8 Plazmová frekvence.....	14
2.1.2. Elementární procesy v plazmatu.....	15
2.1.2.1 Popis základních chemických procesů v plazmatu.....	16
2.1.2.2. Popis elementárních částic v plazmatu .....	17
2.1.3 Zdroje plazmatu .....	19
2.1.3.1 Bariérový výboj - Dielectric barrier discharge (DBD) .....	20
2.1.4 Účinky na textilii .....	22
2.1.4.1 Pracovní atmosféry pro plazmu v textilu.....	23
2.1.5 Přehled aplikací plazmatu.....	24
2.1.6 Výhody a nevýhody plazmových úprav .....	26
<b>2.2 Titan</b> .....	27
2.2.1 Úvod.....	27
2.2.2 Výskyt.....	27
2.2.3 Základní chemické a fyzikální vlastnosti.....	27
2.3.4 Výroba .....	28
2.2.4 Sloučeniny .....	29
2.2.4.1 Oxid titaničitý .....	30
2.2.4.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti TiO <sub>2</sub> .....	31
2.2.4.1.2 Výroba .....	32
2.2.4.1.2 TiO <sub>2</sub> jako fotokatalyzátor .....	32
2.2.4.1.3 Použití .....	34
<b>2.3 Analytické metody</b> .....	35
2.3.1 Elektronová mikroskopie.....	35
2.3.2 Optické metody.....	37
2.3.2.1 Obecně .....	37
2.3.2.2 UV/VIS spektrofotometrie.....	39
2.3.2.3 Infračervená spektrofotometrie ( IR ) .....	39
2.3.2.4 Atomová absorpční spektroskopie (AAS) .....	39
2.3.2.5 UPF (Ultraviolet Protection Factor) .....	41

2.3.2.6 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) .....	42
2.3.3 Fotoaktivita .....	46
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	48
<b>3.1 Charakteristika použitého materiálu</b> .....	48
3.1.1 Polyester(PL) .....	48
3.1.2 Polyamid(PA) .....	49
3.1.3 Polypropylen(PP).....	50
3.1.4 Polyakrylonitril(PC).....	51
3.1.5 Bavlna (CO).....	52
3.1.6 Celofán.....	53
3.1.7 Polyethylen(PE) .....	54
<b>3.2 Odstranění nečistot na materiálu</b> .....	55
3.2.1 Čištění tkanin (PP, PC, PA, PL, bavlna).....	55
3.2.2 Čištění fólií (PA, PC, PE, celofán) .....	55
3.2.3 Kontrola složení a čistoty .....	55
3.2.3.1 Popisy spekter .....	56
<b>3.3 Nanášení TiO<sub>2</sub></b> .....	60
3.3.1 Roztok TiO <sub>2</sub> sol G (050908) – popis roztoku .....	60
3.3.2 Nanášení TiO <sub>2</sub> .....	60
<b>3.4 Modifikace povrchu plazmou</b> .....	60
3.4.1 Popis reaktoru DCSBD A4-LIN .....	60
3.4.2 Pracovní atmosféra .....	62
3.4.3 Postup.....	63
<b>3.5 Metody detekce TiO<sub>2</sub></b> .....	63
3.5.1 UV absorpce .....	63
3.5.2 UPF (Ultraviolet Protection Factor) .....	70
3.5.3 Elektronová mikroskopie .....	80
3.5.4 Atomová absorpční spektrometrie (AAS) .....	80
3.5.5 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) .....	81
3.5.5.1 LEA-S500 .....	81
3.5.5.2 Měření .....	83
3.5.5.3 Kalibrace .....	83
3.5.5.4 Výsledky z měření LIBS.....	88
3.5.5.5 Zhodnocení LIBS.....	92
<b>3.6 Test fotoaktivity textilních materiálů</b> .....	93
<b>4 ZÁVĚR</b> .....	96
<b>5 LITERATURA</b> .....	98



---

## 1 ÚVOD

Na textilní materiály jsou v dnešní době kladeny stále větší požadavky, ať u běžného spotřebitele, či v technických aplikacích. Využití plazmy v textilním průmyslu je alternativou k mokrým úpravám, ale na rozdíl od nich je nezávadné vůči životnímu prostředí. Tyto úpravy mají vysokou variabilitu použití a mohou být kombinovány s dalšími novými technologiemi. Vývoj různých aplikací této technologie pokračuje v posledních letech velmi rychlým tempem a plazmové reaktory se staly běžnou součástí vědeckých laboratoří.

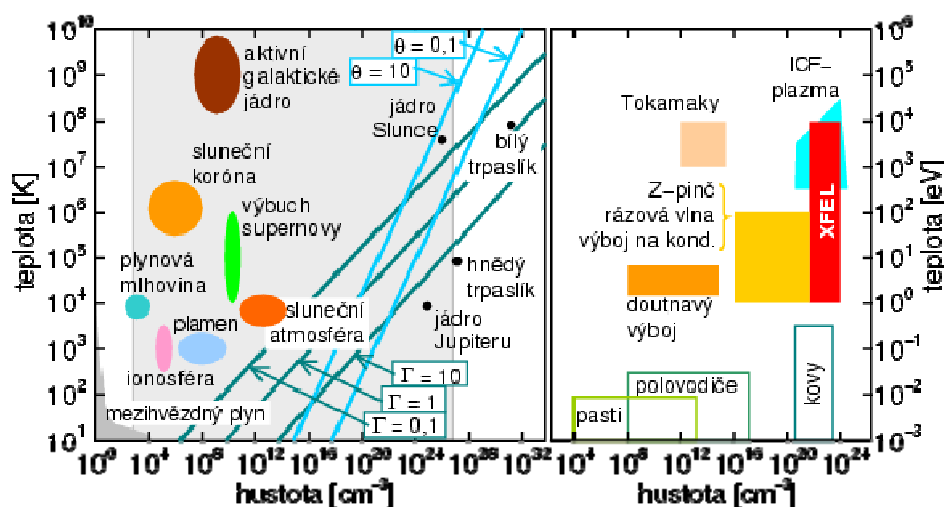
Nanotechnologie a nanomateriály jsou dalšími novými obory lidské činnosti. Díky svým rozměrům (jednotek až desítek nanometrů) mají unikátní vlastnosti, které lze využít v mnoha oborech. Mezi nejzajímavější patří nanočástice oxidu titaničitého pro jejich antibakteriální a fotokatalytické vlastnosti a také schopnosti pohlcovat UV záření.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Plazma

#### 2.1.1 Plazma - základní charakteristika

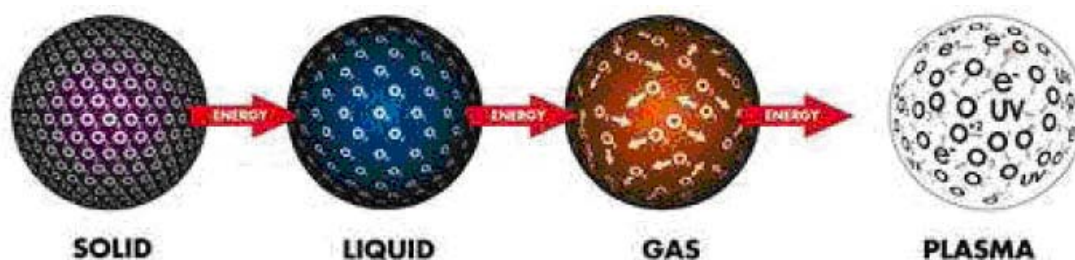
Pojem plazma poprvé použil v roce 1928 Irwing Langmuir (1881 – 1957). Plazma bývá nazýváno čtvrtým skupenstvím hmoty. Je to nejrozšířenější forma látky, která tvoří až 99 % pozorovatelného vesmíru. Plazma existuje v mnoha velmi odlišných formách a jeho parametry se mohou lišit o mnoho řádů. Mezi plazma většinou nezahrnujeme různé svazky nabitých částic (nesplňují kvazineutralitu) a velmi slabě ionizované plyny (například plamen svíčky) nesplňující kolektivní chování. Plazma je vodivé a reaguje na elektrická i magnetická pole, obsahuje elektrony, atomy, ionty, radikály a molekuly v neutrálním a excitovaném stavu. [1,2,3]



**Obr. 1:** Rozdělení plazmatu podle teploty a hustoty. Vlevo jsou astronomické objekty, vpravo pozemská plazma. Šedá plocha vlevo odpovídá pravému grafu. [10]

Uvažujme tři základní skupenství, pevné, kapalné, a plynné. Zahříváme-li pevnou látku nebo kapalinu, dojde k fázovému přechodu, ten se děje za konstantní teploty. To znamená, že dodáváme energii a teplota tělesa se nemění. Pokud zahříváme plyn, molekuly plynu postupně získají dostatek energie a vzájemné srážky mají za následek

disociaci a poté ionizaci plynu. To je princip vzniku plazmatu. Na rozdíl od fázových přechodů ionizace probíhá postupně. [4]



Obr. 2 Přechody mezi skupenstvími. [5]

Hustoty prostředí [ g/cm<sup>3</sup> ] [5]

pevná látka	~ 1
kapalina	~ 1
plyn	~ 10 <sup>-3</sup>
plazma	~ 10 <sup>-20</sup> – 10 <sup>+20</sup>

### 2.1.1.1 Definice plazmatu

Definice plazmatu zní: „ *Plazma je kvazineutrální soubor částic s volnými nosiči nábojů, který vykazuje kolektivní chování.*“ Jedná se o částečně či plně ionizovaný plyn, který splňuje ještě další podmínky a to kolektivní chování a kvazineutralitu.

### 2.1.1.2 Kolektivní chování

Kolektivní chování je způsobeno nabitými částicemi v plazmatu. Při pohybu těchto částic může docházet k seskupování a vytváření lokálních nábojů, které vedou ke vzniku elektrických polí. Tato pole ovlivňují stav plazmatu ve vzdálených oblastech. [3]

### 2.1.1.3 Kvazineutralita

Plyn je kvazineutrální, pokud je množství volného záporného náboje přibližně stejné jako množství kladného náboje. Jeho nabitě částice se ale mohou seskupovat a vytvářet lokální náboje, které vedou ke vzniku elektrických polí, přesto celek se chová navenek

jako neutrální. Matematicky lze kvazineutralita vyjádřit jako rovnost sumárních koncentrací záporných a kladných částic. [3]

$$\sum n_+ \cong \sum n_-$$

#### 2.1.1.4 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost plazmatu je dána charakterem srážek. Vodivost závisí především na teplotě ( $\sigma \sim T^{3/2}$ ) a minimálně na koncentraci plazmatu. Průchodu proudu brání při nízkých koncentracích malý počet nosičů náboje, při vysokých koncentracích velký počet srážek. S rostoucí teplotou vodivost plazmatu roste (u kovů je tomu naopak), protože účinný průřez srážek klesá. [7]

#### 2.1.1.5 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace plazmatu (poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic) je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Závisí především na teplotě a lze ho v prvním přiblížení odhadnout ze Sahovy rovnice. Vlivem vzrůstající teploty v plazmatu, roste kinetická energie částic, tím i četnost jejich srážek a tím i stupeň ionizace. To popisuje Sahova rovnice. Má následující tvar

$$\frac{P_+^2}{1 - P_+} = CT^{3/2} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right),$$

kde  $C \sim 2,4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $P_+$  je stupeň ionizace,  $U_i$  je ionizační potenciál a  $T$  je teplota plazmatu. Sahova rovnice je použitelná pro plyny. Někdy se za jistý druh plazmatu považují i pevné látky (například kovy), které mají volné nosiče nábojů a vykazují kolektivní chování. Zde však počet volných nosičů náboje není určen Sahovou rovnicí. [7]

#### **2.1.1.5.1 Dělení podle stupně ionizace:**

##### **Slabě ionizované plazma**

Koncentrace nabitých částic je zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul.

##### **Silně ionizované plazma**

Převládá koncentrace nabitých částic nad koncentrací neutrálních molekul.

#### **2.1.1.6 Teplota**

Podle teploty se rozlišují 2 druhy plazmatu.

##### **1) Vysokoteplotní plazma**

S teplotou plazmového plynu větší než  $10^6$  K, které obsahuje zcela ionizované molekuly. Jeho elektrické vlastnosti jsou podobné kovům a vyskytuje se ve vesmíru nebo při termojaderné fúzi.

##### **2) Nízkoteplotní plazma**

S teplotou plazmového plynu menší než  $10^6$  K.

###### **a) Horké**

S teplotou plazmového plynu okolo  $10^4$  K, vzniká za vysokých tlaků (více než 10 kPa)

###### **b) Studené**

S teplotou plazmového plynu okolo  $10^2$  K, vzniká za nízkých tlaků (ve vakuu)

#### **2.1.1.7 Debyeovo stínění**

S Kvazineutralitou úzce souvisí pojem Debyeovo stínění. Tento jev je pozorován např. v přítomnosti pevné látky v plazmatu. Pevná látka nese náboj, ale ten je díky kvazineutralitě plazmatu odstíněn. Ve vzdálenosti označované jako Debyeova stínící délka je již plazma opět kvazineutrální.

### 2.1.1.7.1 Debyeova stínící délka

Předpokládejme homogenní plazma. Do plazmatu vložíme nepohyblivý náboj  $q$ . Částice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované, s nesouhlasným přitahované. Plazma se proto polarizuje a elektrické pole vloženého náboje tím pádem odstíní. Odstíněním klesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na  $1/e$  ve vzdálenosti zvané Debyeova stínící délka. Vypočítáme ji z teplot  $T_+$  a  $T_-$  kladných iontů a elektronů a koncentrace nabitých částic  $n_0 = n_+ = n_-$  jako

$$h = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k}{e^2 n_0} \frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-}},$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $k$  Boltzmannova konstanta.

Lze ukázat, že maximální vzdálenost, kam se mohou dostat elektrony při fluktuaci je také rovna Debeyově délce. [8]

### 2.1.1.8 Plazmová frekvence

Při poruše v plazmatu vzniknou tlumené harmonické kmity jako časový vývoj koncentrace elektronů. Tyto tlumené kmity mají kruhovou frekvenci  $\omega_p$ , která se nazývá plazmová frekvence a je přímo úměrná odmocnině z koncentrace nosičů náboje,

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 m_-}},$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $n_0$  koncentrace nosičů náboje,  $\varepsilon_0$  permitivita vakua a  $m_-$  hmotnost elektronu. Tento děj v plazmatu je popsán pohybovou rovnicí

$$\frac{dv_-}{dt} = -\frac{eE}{m_-} - \nu_- v_-$$

Tlumení kmitů je popsáno časovou konstantou  $\frac{2}{\nu_-}$ , kde  $\nu_-$  je frekvence srážek elektronů s neutrálními částicemi. Tlumené harmonické kmity lze pozorovat jen tehdy, je-li splněno  $\nu_- < 2\omega_p$ . Jinak má vývoj koncentrace elektronů aperiodický charakter. [8]

### 2.1.2. Elementární procesy v plazmatu

Interakci částice s látkou můžeme popsat pomocí účinného průřezu interakce  $\sigma$ . Jeho rozměrem je metr čtvereční a v plazmatických aplikacích se často uvádí v násobcích  $\pi a_0^2$ , kde  $a_0$  je Bohrov poloměr. Účinný průřez je konstantou úměrnosti v rovnici

$$dI = -N\sigma I dx,$$

kde  $dI$  je počet částic reagujících na délce  $dx$ ,  $N$  je koncentrace terčkových center v látce a  $I$  je proud nalétávajících částic [ $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]. [10]

Popis reakce částice s látkou pomocí účinného průřezu je typický pro mikroskopický popis plazmatu.

Pro makroskopický popis se lépe hodí popis pomocí rychlostní konstanty reakce (reakčního koeficientu). Ten určuje rychlost změny koncentrace částic  $A$  reagujících s částicemi  $B$  [10]

$$\frac{dN_A}{dt} = -kN_A N_B,$$

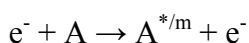
kde  $N_A$  a  $N_B$  jsou koncentrace a  $k$  je rychlostní konstanta. (Je to rovnice binární reakce, tzn. reakce závisí jen na dvou typech částic, např. na elektronech a iontech.) V plazmatu je velmi jednoduché změřit koncentraci elektronů pomocí Langmuirovy sondy. Například rychlost rekombinace iontů a elektronů po vypnutí výboje ve výbojce tedy určíme z naměřeného poklesu koncentrace elektronů v čase a ze znalosti faktu, že koncentrace elektronů je rovna koncentraci iontů  $N_e = N_i$ . [10]

### 2.1.2.1 Popis základních chemických procesů v plazmatu

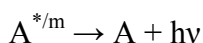
Při interakci plazmatu s povrchem substrátu dochází k několika základním dějům. Primární částice může způsobit vyrazení sekundární částice z povrchu. Může ale dojít k jejímu odrazu, zachycení v materiálu nebo k chemické reakci. U uhlovodíkových a polymerních řetězců může docházet k dějům pozměňujících jejich strukturu. To, ke kterému ději dojde, závisí hlavně na energii dopadající částice a na konkrétním místě dopadu. [2,3]

#### Plazmochemické reakce [5]

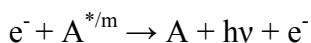
##### Srážky elektronů



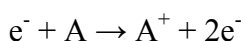
excitace atomů



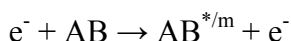
spontánní deexcitace



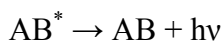
deexcitace srážkami



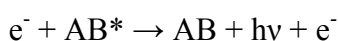
ionizace atomů



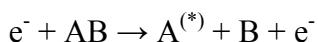
excitace molekul



spontánní deexcitace



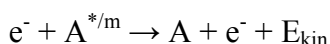
deexcitace srážkami



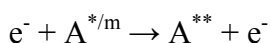
disociace molekul



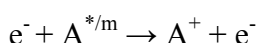
disociativní ionizace



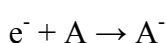
elastické srážky



postupná excitace

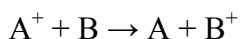


postupná ionizace

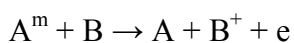


záchyt elektronů

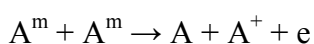
##### Srážky těžkých částic



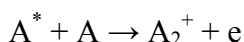
přenos náboje



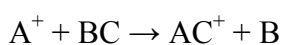
Penningova ionizace



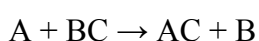
párové srážky



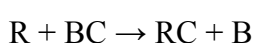
Hornbeck-Molnárova ionizace



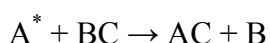
reakce iontů s molekulami



chemická reakce



chemické reakce s plazmovými radikály



chemické reakce s excitovanými atomy



nebo molekulami

A, B, C	atomy, molekuly
$A^+, B^+, C^+$	ionty
$A^*, B^*, C^*$	atomy, molekuly v excitovaném stavu
$e^-$	elektron
R	radikál
$A^m$	atom, molekula v metastabilním stavu
$h\nu$	foton
AB, BC, AC	molekuly dvouprvkové

### 2.1.2.2. Popis elementárních částic v plazmatu

Hlavním procesem produkce elementárních částic v plazmatu je nepružná srážka vysokoenergetického elektronu s neutrální molekulou a následné chemické reakce. Výboj tak obsahuje fotony, neutrální částice (reaktivní atomy, či molekulové zbytky, radikály) a nabitě částice. Ty jsou navíc početnější a energeticky bohatší, než je tomu v běžných chemických reaktorech. [2,3]

**Pružná srážka** je taková srážka, při níž je celková kinetická energie srážejících se těles po srážce stejná, jako celková kinetická energie před srážkou. Elastická srážka proběhne pouze tehdy, pokud nedochází k přeměně kinetické energie na jiné formy energie. Během pružné srážky se tedy nemění vnitřní stav tělesa (po srážce má tedy těleso stejnou hmotnost, elektrický náboj apod.), ale pouze jeho pohybový stav (těleso se tedy po srážce pohybuje jinou rychlostí, popř. jiným směrem). [26]

**Nepružná srážka** je taková, při níž je část kinetické energie srážejících se těles přeměněna na vnitřní energii, tzn. kinetická energie alespoň jednoho z těles se nezachovává.

Při srážkách makroskopických těles se část kinetické energie přeměňuje v deformační energii nebo v teplo.

V případě mikroskopických částic je nepružnou taková srážka, kdy srážející se částice vytvoří vázaný systém, např. při srážce protonu a elektronu vznikne atom vodíku. Dochází tedy ke změně vnitřního stavu jednotlivých srážejících se částic. Toho se

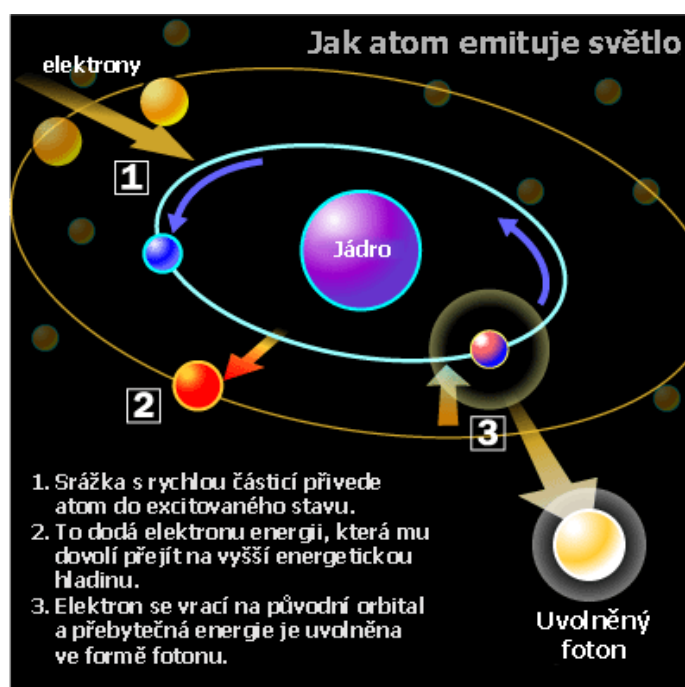
využívá v např. jaderné fyzice, kdy se ostřelováním atomových jader dosahuje jejich excitace nebo rozpadu.

Při nepružných srážkách se sice nezachovává kinetická energie, avšak zachovává se hybnost a také moment hybnosti (viz. impulzové věty). [27]

## Fotony

Fotony vznikají v plazmatu při zpětné deexcitaci atomů na jejich základní úroveň, či na některý z energeticky chudších stavů. Fotony s nízkou energií mají účinek srovnatelný s působením zahřátého tělesa. Energeticky bohatší fotony mají již dostatečnou energii pro narušení některých vazeb v molekule. Fotony ultrafialového záření, nesoucí největší množství energie, se již kromě ionizace a excitace podílejí na takových dějích, jako je roztrhnutí uhlovodíkových řetězců, či rozbití molekul na menší části či jednotlivé atomy. [3]

Vedle tvorby dalších aktivních částic se fotony samozřejmě podílí na vlastní interakci s povrchem. Fotony narušují vazby na povrchu, což vede k disociaci, větvení či zesíťování povrchu. Dále mohou fotony způsobit fotoefekt a vytvořit tak povrchový náboj.



Obr. 3 Emitace světla atomem. [61]

---

## Neutrální částice

Vznikají interakcí elektronů a molekul pracovního plynu. Neutrální částice mívají vysokou energii a díky své neutralitě mohou dosáhnout povrchu beze změny této energie a tím silně reagovat s povrchem (reaktivní atomy, excitované atomy a molekuly atd.). [2,3]

## Elektricky nabitě částice

Vznikají při různých typech ionizace nebo při výměně náboje. Opět mohou vznikat silně reaktivní molekulové zbytky, například hydroxylová skupina OH<sup>-</sup>. [2,3]

### 2.1.3 Zdroje plazmatu

Nejběžnější způsob generování plazmatu je použití elektrického pole. Elektrické výboje mohou být rozděleny podle způsobu užití elektrického pole na stejnosměrné nebo střídavé, pulzované a modulované výboje. Využitím elektrických výbojů vzniká tepelně nerovnovážná plazma. [11]

**Výboje buzené střídavým polem se dělí podle frekvence do tří skupin:**

**1) Nízkofrekvenční výboje (LF)**

-oblast frekvencí kHz

**2) Radiofrekvenční výboje (RF)**

-oblast frekvencí MHz

**3) Mikrovlnné výboje (MW)**

-oblast frekvencí GHz

**Dělení podle tlaku:**

**1) Nízkotlaké výboje**

- vysokofrekvenční kapacitní výboj
- vysokofrekvenční induktivní výboj
- mikrovlnné výboje

## 2) Vysokotlaké výboje

- obloukový výboj
- povrchové a bariérové výboje
- klouzavý výboj
- korónový výboj
- pochodňový výboj
- plazmová tužka
- plazmatron

### 2.1.3.1 Bariérový výboj - Dielectric barrier discharge (DBD)

Dielektrický bariérový výboj byl poprvé popsán Wernerem von Siemens v roce 1857. K získání dielektrického bariérového výboje potřebujeme dvě elektrody. Mezi elektrody vložíme dielektrikum (bariéru). K elektrodám připojíme vysoké střídavé napětí s amplitudou větší než je průrazné napětí plynu mezi elektrodami. Dojde k elektrickému průrazu plynu a nahromadění náboje na dielektriku. Díky tomu klesá napětí v plynu. Po velmi krátké době klesne napětí pod průraznou hodnotu a dochází k zániku výboje. Celý děj proběhne během několika desítek nanosekund. Aby mohlo dojít k dalšímu výboji, musí se změnit polarita napětí. (popřípadě zvýšit napětí). [14]

Ve většině případů se DBD vyskytuje v tzv. filamentním módu. V tomto stavu má výboj podobu velkého množství výbojových kanálů, nazývaných filamenty. Každý z těchto filamentů je prostorově výrazně ohraničen, přičemž jeho průměr bývá řádově desetiny milimetru a trvání od několika nanosekund po jednotky mikrosekund. Vlastnosti jednoho filamentu nejsou <sup>1</sup>příliš závislé na vlastnostech (amplituda, frekvence) přivedeného napětí. Jsou dány pouze vlastnostmi použitého plynu, dielektrika a konfigurací elektrod.<sup>1</sup>

---

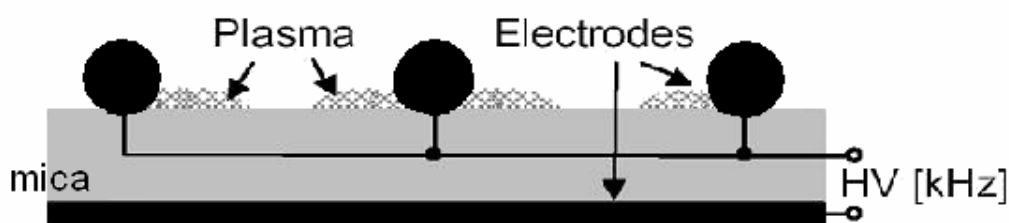
<sup>1</sup> citace [12] str.23

**Rozdělení bariérových výbojů podle vzájemné polohy elektrod [13,14]****1) Objemový (VDBD)**

- je vybuzen protilehlými elektrodami

**2) Povrchový (SDBD)**

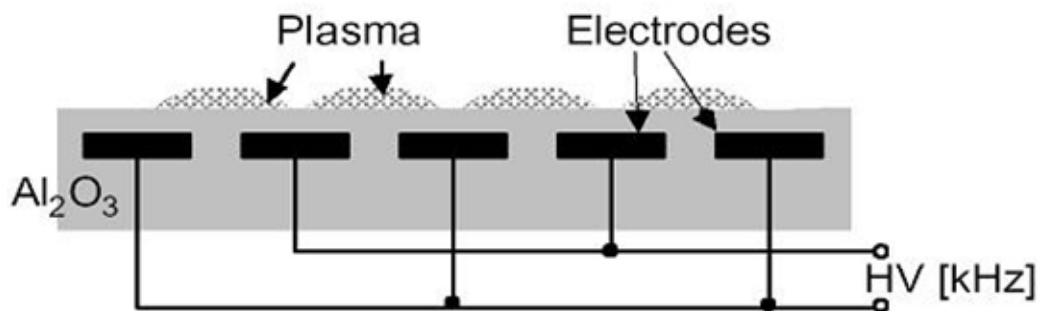
- speciální uložení horní a dolní elektrody viz. obr. 5



**Obr. 4:** Schéma reaktoru s povrchovým bariérovým výbojem. (SDBD) [13]

**3) Koplanární (CSDBD)**

- elektrody jsou umístěny přímo v dielektrické vrstvě vedle sebe



**Obr. 5:** Schéma reaktoru s koplanárním bariérovým výbojem. (SDBD) [13]

V našem případě používáme jako zdroj plazmy koplanární bariérový výboj. Je to zdroj tepelně nerovnovážné plazmy, napájený střídavým nebo impulzním napětím 50Hz – 50KHz

### 2.1.4 Účinky na textilií

Plazmou ošetřené textilní materiály prodělají významné chemické a fyzikální změny včetně:

**1. chemických změn v povrchových vrstvách**

**2. strukturních změn povrchové vrstvy**

**3. fyzikálních vlastností povrchových vrstev**

Plazma vytváří vysokou hustotu volných radikálů disociací molekul pomocí elektronových srážek a fotochemických procesů. To způsobuje rozpad chemických vazeb na povrchu polymerového vlákna, což má za důsledek vznik nových chemických struktur. Je ovlivněna jak povrchová chemie, tak topografie a měrná povrchová plocha je výrazně zvýšena. Úprava vláken a polymerních povrchů plazmou způsobuje vznik nových funkčních skupin, jako jsou: -OH, -CKO, -COOH, které ovlivňují smáčivost vlákna stejně, jako usnadňují polymerizační roubování, které následně ovlivňuje kapalnou odpudivost ošetřených textilií.<sup>2</sup>

Adhezní problémy textilií zejména u syntetických vláken se obvykle objevují během povrchových úprav, lepení a potiskování. Typicky nízká povrchová energie mnoha polymerových substrátů způsobuje skutečně nízkou přilnavost. Adheze je vlastnost povrchu většinou řízena vrstvou molekulových rozměrů. Mnoho druhů mokrých úprav pro zvýšení přilnavosti se stává stále více nepřijatelné kvůli ekologickým a bezpečnostním předpisům. Úprava textilních povrchů plazmou přináší mnoho důležitých výhod a nabízí obrovský potenciál jako zavedený způsob zpracování vláken.<sup>3</sup>

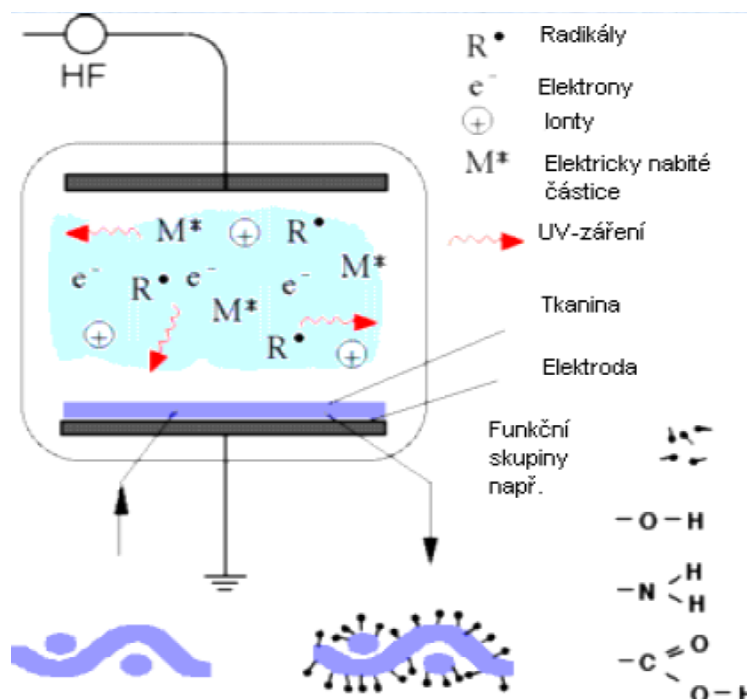
Během plazmového ošetření textilií působí energetické částice a fotony, generované v plazmě, na povrch substrátu pomocí chemie volných radikálů. Obvykle pozorujeme 4 hlavní účinky na povrch substrátu. Všechny tyto účinky jsou vždy na určitém stupni přítomny, ovšem jeden může být výraznější než ostatní a to v závislosti na substrátu, pracovní atmosféře, typu reaktoru a provozních parametrech. Tyto čtyři efekty jsou čištění povrchu, ablace nebo leptání, síťování polymeru a chemicko-strukturní změna povrchu. Všechny tyto procesy, samotné nebo v kombinaci, ovlivňují adhezi. Oproti

---

<sup>2</sup> citace [2] str. 13

<sup>3</sup> citace [2] str.14

tomu úprava plazmou může být použita s velkým efektem na zesílení vazeb mezi textilními vlákny. V těchto případech je zlepšená adheze výsledkem zvýšené smáčivosti substrátu a současně chemické modifikace povrchu polymeru.<sup>3</sup>



**Obr. 6:** Příklad plazmatického reaktoru. Působením elektrického výboje vznikne plazma. Získané plazma obsahuje elektrony, kladně nabitě ionty, volné radikály a aktivované neutrální částice a fotony. [60]

Mechanické vlastnosti materiálu zůstávají beze změny, úprava probíhá jen v první molekulární vrstvě. Je nutno podotknout, že plazmová úprava není trvalá. Podle toho jaký se použije pracovní plyn a substrát můžeme docílit zlepšení smáčivosti, adhezních vlastností, chemické stability, barvitelnosti, hydrofilizace, hydrofobizace, ostroty tisku a odolnosti praní. [2]

#### 2.1.4.1 Pracovní atmosféry pro plazmu v textilu

Pro textilní materiály se používá několik pracovních atmosfér. Každá atmosféra má trochu jiné účinky na substrát. Největší význam mají následující pracovní atmosféry:

<sup>3</sup> citace [2] str.14

**Kyslík** - oxidace vrchní vrstvy, vznik C-O, C=O a dalších skupin, minimální poškození vláken, nešpinivá a antistatická úprava, lepší smáčivost

**Dusík** - lepší smáčivost a adheze

**Chlor** - lepší smáčivost, větší změny povrchové energie

**Fluor** - hydrofobizace (vodě odpudivé)

a další.

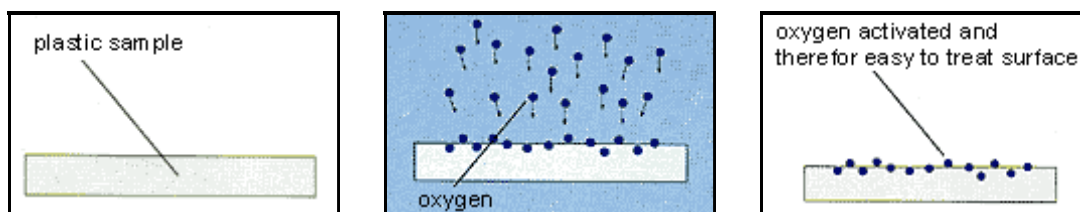
## 2.1.5 Přehled aplikací plazmatu

### Plazmové zpracování, depozice tenkých vrstev

Použití plazmy se v průmyslových odvětvích stále rozšiřuje. Plazma se používá na úpravu povrchových vlastností materiálu (většinou nanesením odolnější vrstvy materiálu, která odolává vlivům různých prostředí). K úpravám vlastností materiálu také patří injektování iontů do daného materiálu pomocí plazmových technologií hojně využívané v polovodičovém průmyslu. Takto upravené materiály se používají pro různé aplikace např. ve zdravotnictví, strojírenství, elektronice atd.

#### a) aktivace polymerů

-používá se například pro ošetření před potiskem.



Vzorek plastu před působením plazmy

Během působení

Po působení

**Obr. 7:** Schéma aktivace polymerů [62]

#### b) iontová implantace

#### c) roubování funkčních skupin

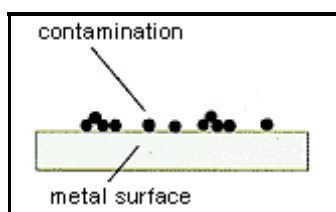
#### d) síťování polymerů

- způsob zvýšení adheze, jako pracovní plyn se používají atmosféry vzácných plynů
- vznikne struktura pevně spojená s podkladem a vrchní vrstva získá odolnost vůči působení tepelné energie

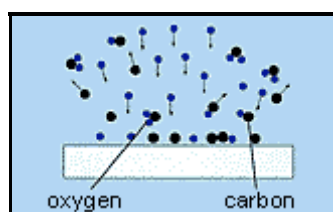


**e) čištění povrchů**

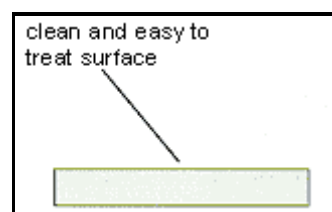
- odstranění organických nečistot z vrchní vrstvy materiálu
- způsob zvýšení adheze
- dojde ke zvýšení drsnosti povrchu

**Obr. 8:** Příklad čištění mince [62]

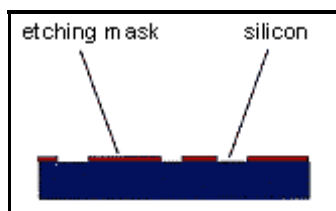
Povrch kovu s  
nečistotami před  
čištěním plazmou.



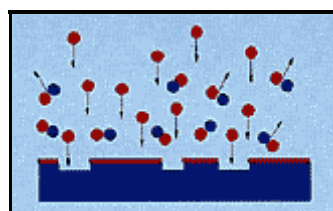
Odstranění nečistot



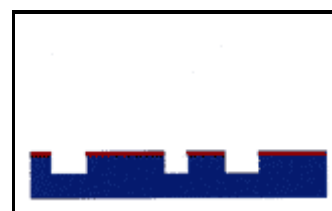
Po očištění plazmou

**Obr. 9:** Schéma čištění povrchů [62]**f) leptání povrchu**

Křemík s leptací maskou  
před působením plazmy



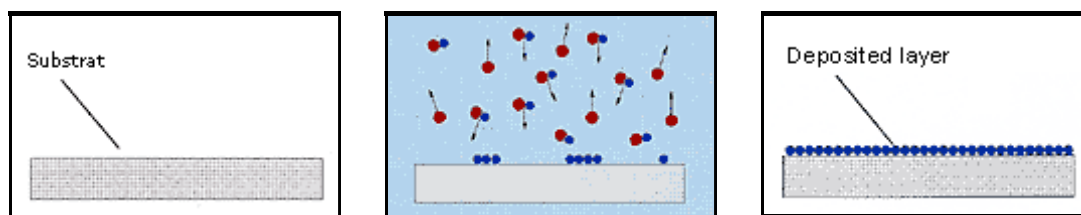
Působení plazmy



Výsledný produkt

**Obr. 10:** Schéma leptání povrchů [62]**g) povlakování**

- nanášení vodu odpuzujících vrstev
- nanášení hydrofilních vrstev
- použití např. jako difúzní bariéra



Před působením plazmy

Působení plazmy

Výsledný produkt

**Obr. 11:** Schéma povlakování povrchů [62]**h) reaktivní napařování****i) naprašování****j) reaktivní naprašování****k) povrchová polymerace****l) objemová polymerace**

A mnoho dalších aplikací plazmatu.

### 2.1.6 Výhody a nevýhody plazmových úprav

Mezi výhody plazmových úprav řadíme možnost modifikace povrchu výrobků složitých tvarů, změna vlastností jen u tenké vrstvy na povrchu materiálu a variabilitu použitelných materiálů a pracovních atmosfér. Technologie plazmy využívá suché zpracování materiálu a je nezávadná vůči životnímu prostředí, má nízké náklady a je vysoce flexibilní. Proto se v budoucnu budeme stále častěji setkávat s touto technologií.

K hlavním nevýhodám patří složité zařízení, které nemá dostatečnou komoru na zpracování velkého množství materiálu a složitost procesu, který vždy nemusí dosáhnout požadovaného efektu.

## 2.2 Titan

### 2.2.1 Úvod

Titan objevil anglický chemik William Gregor roku 1791 v minerálu ilmenit. Pojmenován byl až roku 1795 Martinem H. Klaprothem. V roce 1910 byl izolován M.A. Hunterem zahříváním chloridu titaničitého  $\text{TiCl}_4$  s kovovým sodíkem v ocelové tlakové nádobě. [16]



**Obr. 12:** *Titan* [16]

### 2.2.2 Výskyt

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře. V malém množství je obsažen ve většině minerálů. Jeho nejvýznamnější rudy jsou ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$  oxid železnato-titaničitý) a rutil ( $\text{TiO}_2$  oxid titaničitý). Velké zásoby těchto minerálů se nacházejí v Austrálii, Skandinávii, Kanadě nebo na Ukrajině. [16]

### 2.2.3 Základní chemické a fyzikální vlastnosti

Titan, lat. Titanium je chemický prvek označený symbolem Ti. Patří do IV. A skupiny periodické tabulky s atomovým číslem 22. Jedná se o stříbřitě bílý, lehký a tvrdý kov, který se vyznačuje vysokou odolností proti korozi.

Titan je netečný vůči působení vody a to i mořské a atmosférických plynů. Za laboratorní teploty odolává kyselinám. Titan je termodynamicky velmi reaktivní kov. Za zvýšených teplot reaguje s většinou nekovů, což je důvod jeho složité a drahé výroby. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocnství Ti III a Ti IV. Sloučeniny třímocného titanu jsou silná redukční činidla a působením vzdušného O<sub>2</sub> rychle přecházejí na TiIV, které jsou neomezeně stálé. [17]

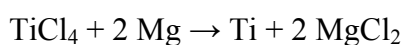
**Tab. 1:** *Základní chemické a fyzikální vlastnosti titanu*

<b>Atomové číslo</b>	22
<b>Atomová hmotnost</b>	47,867(1) amu
<b>Elektronová konfigurace</b>	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Skupenství</b>	Pevné
<b>Teplota tání</b>	1668 °C, 1941 K
<b>Teplota varu</b>	3287 °C, 3560 K
<b>Elektronegativita (Pauling)</b>	1,54
<b>Hustota</b>	4,506 g/cm <sup>3</sup>
<b>Tvrdość</b>	6,0

### 2.3.4 Výroba

Přes své vysoké zastoupení v zemské kůře byl čistý kovový titan po dlouhou dobu velmi vzácným a drahým materiálem. Důvodem je skutečnost, že běžné hutní metody, které se využívají k výrobě jiných kovů, jsou v případě titanu neúčinné kvůli ochotě titanu reagovat za zvýšené teploty s kyslíkem, vodíkem, uhlíkem a dusíkem.

V současné době se při průmyslové výrobě titanu používá především tzv. Krollův proces. Přitom se nejprve pyrolýzou ilmenitu nebo rutilu s uhlíkem a chlorem získává chlorid titaničitý TiCl<sub>4</sub>. Po přečištění se jeho páry redukuje hořčíkem v inertní argonové atmosféře při teplotě kolem 800 °C.

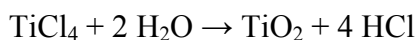


Titan vzniklý touto reakcí je tuhá, pórovitá látka, která se po odstranění chloridu hořečnatého a nezreagovaného hořčíku dále čistí.

#### 2.2.4 Sloučeniny [18,19]

Ve sloučeninách se titan vyskytuje v mocenství TiIII a TiIV, z nichž pouze sloučeniny čtyřmocného titanu jsou neomezeně stálé.

**Chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$**  je bezbarvá kapalina o bodu varu 137 °C. Je základním meziproduktem při přípravě čistého titanu Krollovým procesem. Při kontaktu s atmosférickou vlhkostí dochází k jeho postupné hydrolýze podle rovnice:



Vznikající  $\text{TiO}_2$  vytváří intenzivní bílý dým, který není prakticky toxický. Uvedený jev nachází využití v pyrotechnice při výrobě zadýmovacích granátů, při vytváření umělé mlhy (například při natáčení filmů) nebo při leteckých show.

$\text{TiCl}_4$  také slouží jako katalyzátor (Ziegler-Natta. NP v roce 1963) při polymeracích nenasycených uhlovodíků.

**Chlorid titanitý  $\text{TiCl}_3$**  se používá v titanometrii. Má redukční účinky. Lze také použít jako Ziegler-Nattův katalyzátor.

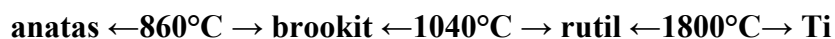
**Nitrid titanu  $\text{TiN}_2$**  patří k jednomu z nejtvrdších známých látek a převyšuje svou tvrdostí i korund, 9. prvek z 10-stupňové Mohsovy stupnice tvrdosti. Jeho aplikací jsou brusné materiály, ale i povrchová úprava titanových nástrojů – nitridování, kdy je na povrchu nástroje určeného pro extrémní fyzické namáhání vytvořena tenká ochranná vrstva  $\text{TiN}_2$ .

**Superpružné Ti-Cu slitiny.** Drát z této slitiny lze ohnout do pravého úhlu, přičemž nedochází k deformaci (= vrátí se do původního stavu).

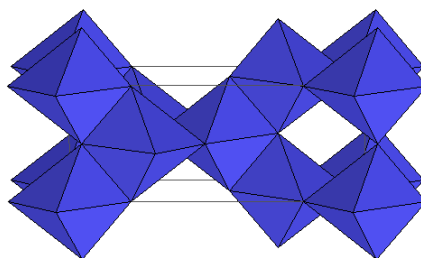
Nejdůležitější sloučeninou je oxid titaničitý.

### 2.2.4.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je polymorfní, to znamená, že se vyskytuje v několika přírodních krystalických formách. Ale pouze v modifikaci rutilu a anatasu má  $\text{TiO}_2$  technický a komerční význam. Při dosažení určité teploty přechází jednotlivé krystalické formy mezi sebou.

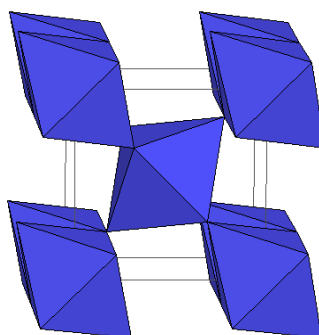


**anatas – čtverečný minerál**



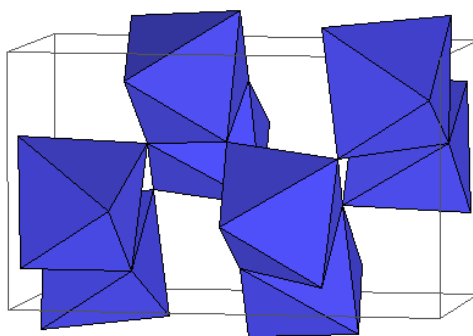
**Obr. 13:** *Krystalická forma anatas* [20]

**rutil - čtverečný minerál**



**Obr. 14:** *Krystalická forma rutil* [20]

**brookit – kosočtverečný minerál**



Obr. 15: Krystalická forma brookit [20]

#### 2.2.4.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti $\text{TiO}_2$

Tab. 2: Základní chemické a fyzikální vlastnosti  $\text{TiO}_2$  [28]

<b>Molární hmotnost</b>	79,87 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Hustota</b>	4,23 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Teplota tání</b>	1870 °C
<b>Teplota varu</b>	2972 °C
<b>Pórovitost</b>	0 %
<b>Modul pevnosti v ohybu</b>	140 MPa
<b>Pevnost v tlaku</b>	630 MPa
<b>Houževnatost v lomu</b>	3,2 MPa.m <sup>-1/2</sup>
<b>Modul pružnosti ve smyku</b>	90 GPa
<b>Modul pružnosti</b>	230 GPa
<b>Měrný odpor (25 °C)</b>	10 <sup>12</sup> ohm.cm
<b>Měrný odpor (700 °C)</b>	2,5 . 10 <sup>4</sup> ohm.cm
<b>Permitivita (1 MHz)</b>	85
<b>Ztrátový činitel (1 MHz)</b>	5 . 10 <sup>-4</sup>
<b>Izolační pevnost</b>	4 kV.mm <sup>-1</sup>
<b>Tepelná roztažnost (RT-1000 °C)</b>	9 . 10 <sup>-6</sup>
<b>Tepelná vodivost (25 °C)</b>	11,7 WmK <sup>-1</sup>
<b>Index lomu</b>	2,7
<b>Rozpustnost ve vodě</b>	nerozpustný
<b>Rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech</b>	nerozpustný

### 2.2.4.1.2 Výroba

Surový oxid titaničitý je přeměněn na chlorid titaničitý pomocí chloridové metody. Při použití této metody je surová ruda obsahující alespoň 90%  $\text{TiO}_2$  redukována uhlíkem při  $950^\circ\text{C}$  a následně oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$ . Ten je následně přečištěn destilací a při  $1000 - 1400^\circ\text{C}$  je pomocí kyslíku přeměněn zpět na oxid titaničitý. [21]

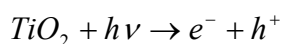
Další často používaná metoda výroby je síranová metoda. Je vhodná pro rudy s nižším obsahem titanu a rudy znečištěné železem. Používá jako zdroj titanu minerál ilmenit. Ten je vyluhován v koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu železitého  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a oxidu-síranu titaničitého  $\text{TiOSO}_4$ . Síran železitý je zredukován železnými hoblinami na síran železnatý  $\text{FeSO}_4$ , který je po zahuštění a ochlazení odfiltrován. [21]

$\text{TiOSO}_4$  je následně hydrolyzován varem a přeměněn na rutil, či anatas. Jemné vyloučené krystalky jsou promyty a poté kalcinovány při  $800 - 900^\circ\text{C}$ . [21]

### 2.2.4.1.2 $\text{TiO}_2$ jako fotokatalyzátor [29,6]

Fotokatalýza je fotochemická reakce využívající jedné z možných forem oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru.  $\text{TiO}_2$  má schopnost rozkládat organické a jiné látky za působení UV záření. Fotokatalytická aktivita závisí na schopnosti katalyzátoru vytvářet pár elektron-díra, který vyvolá vznik volných radikálů (hydroxylové ionty  $^2\cdot\text{OH}$ ) zúčastňujících se sekundárních reakcí.<sup>4</sup>

Proces fotokatalýzy lze shrnout do následujících rovnic:

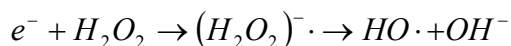
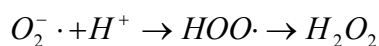
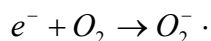


Takto vygenerovaný elektron reaguje následovně:

---

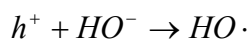
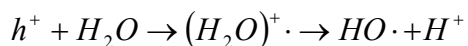
<sup>4</sup> citace [29] str. 8



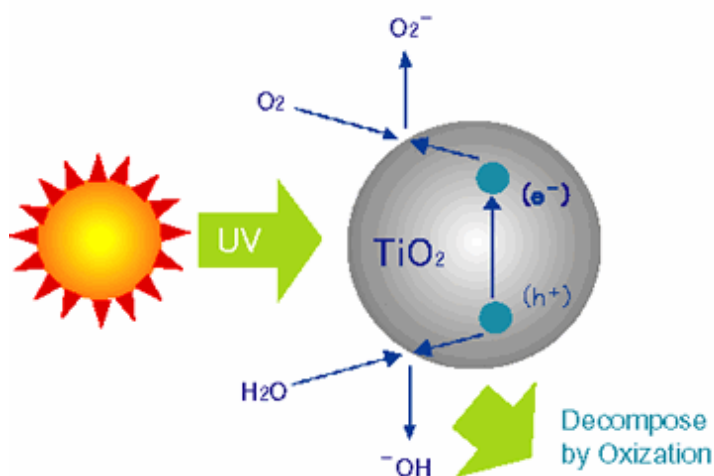
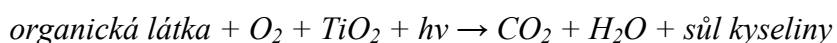


Nejdříve vznikne superoxidový radikálový aniont  $O_2^- \cdot$ , ze kterého v kyselém prostředí vzniká radikál  $HOO\cdot$ . Jeho rekombinací vzniká peroxid vodíku. Ten se redukuje na hydroxylový radikál  $HO\cdot$  a anion  $OH^-$ . Organická látka  $RX$  se rozkládá na radikál  $R\cdot$  a anion  $X^-$ .

Díra generovaná ve valenčním pásu se účastní těchto reakcí:



Proces fotomineralizace organických sloučenin s využitím fotokatalyzátorů lze sumárně vyjádřit následující rovnicí:



**Obr. 16:** Fotokatalýza: vznik páru elektron – díra[63]

Fotokatalyticky aktivní  $\text{TiO}_2$  je v současné době perspektivní materiál pro různé aplikace, např. v oblasti materiálů, na nichž při působení světelného záření dochází k degradaci organických a z části i anorganických nečistot. [31]

Fotokatalyzátory jako  $\text{TiO}_2$  vykazují i překvapivé antibakteriální a dezodorizační efekty. Za použití této technologie lze zabránit zamlžení čelních skel a zpětných zrcátek automobilů vodní parou. Jako další příklad lze uvést výrobu samočisticích a antibakteriálních keramických obkladů. [32]

Významnou vlastností anatasu je jeho fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita. Neozářený povrch anatasu má, podobně jako je tomu u jiných oxidů kovů, hydrofobní charakter. Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky, které rozptylují světlo, a tím vytvářejí neprůhlednou vrstvu. Působením ultrafialového záření se však povrch anatasu stává silně hydrofilním, vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm dokonale průhledný molekulární film, po kterém další voda snadno stéká. [33]

#### **2.2.4.1.3 Použití**

Oxid titaničitý je převážně používán jako bílý pigment. Má vysoký index lomu ( $n = 2,7$ ) a výrazný jas, také pohlcuje UV záření a přeměňuje ho na teplo. Oxid titaničitý s anatasovou strukturou se používá pro tyto účely od roku 1920 a s rutilovou strukturou od roku 1941. Je to nejbělejší pigment a má nejlepší krycí mohutnost ze všech bílých pigmentů. Na světle je stálý, odolává zředěným kyselinám i zásadám a není toxický. [22]

Je používán jako bílé potravinářské barvivo E171. Titanová běloba se používá do nátěrových hmot, plastů, smaltů, v kosmetice, farmacii i jinde. Je nenahraditelná v chemicky odolných nátěrech. Kromě toho se oxid titaničitý často využívá i ve směsných bělobách spolu se síranem barnatým, síranem uhličitým, mastkem a oxidem nebo sulfidem zinečnatým. [22]

Nanostrukturní vrstvy oxidu titaničitého jsou velmi zajímavé pro aplikace ve fotokatalýze a v solárních člancích.

## 2.3 Analytické metody

### 2.3.1 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Elektronový mikroskop může zvětšit velmi malé detaily s vysokým výkonem, neboť užívá elektrony jako zdroj osvětlení a zvětšuje až 2 000 000 krát. [34]

Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je zaměřen vhodně upraveným elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem. Podle fyzikálního vytvoření obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy.

#### 1) Transmisní elektronová mikroskopie (TEM - Transmission Electron Microscopy)

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) je elektronový mikroskop, který umožňuje pozorování tenkých preparátů (<100 nm tloušťky) při vysokém rozlišení a zvětšení. V podstatě funguje podobně, jako světelný mikroskop, ale na rozdíl od něj využívá elektrony, a nikoliv viditelného světla. [35,36]

#### 2) Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM - Scanning Electron Microscopy)

Na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů (prochází jej po řádcích – odtud řádkovací). Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz. Získaný obraz je standardně monochromatický. [35,36]

#### Detektory SEM [37]

**SE** detektor - detektor sekundárních elektronů

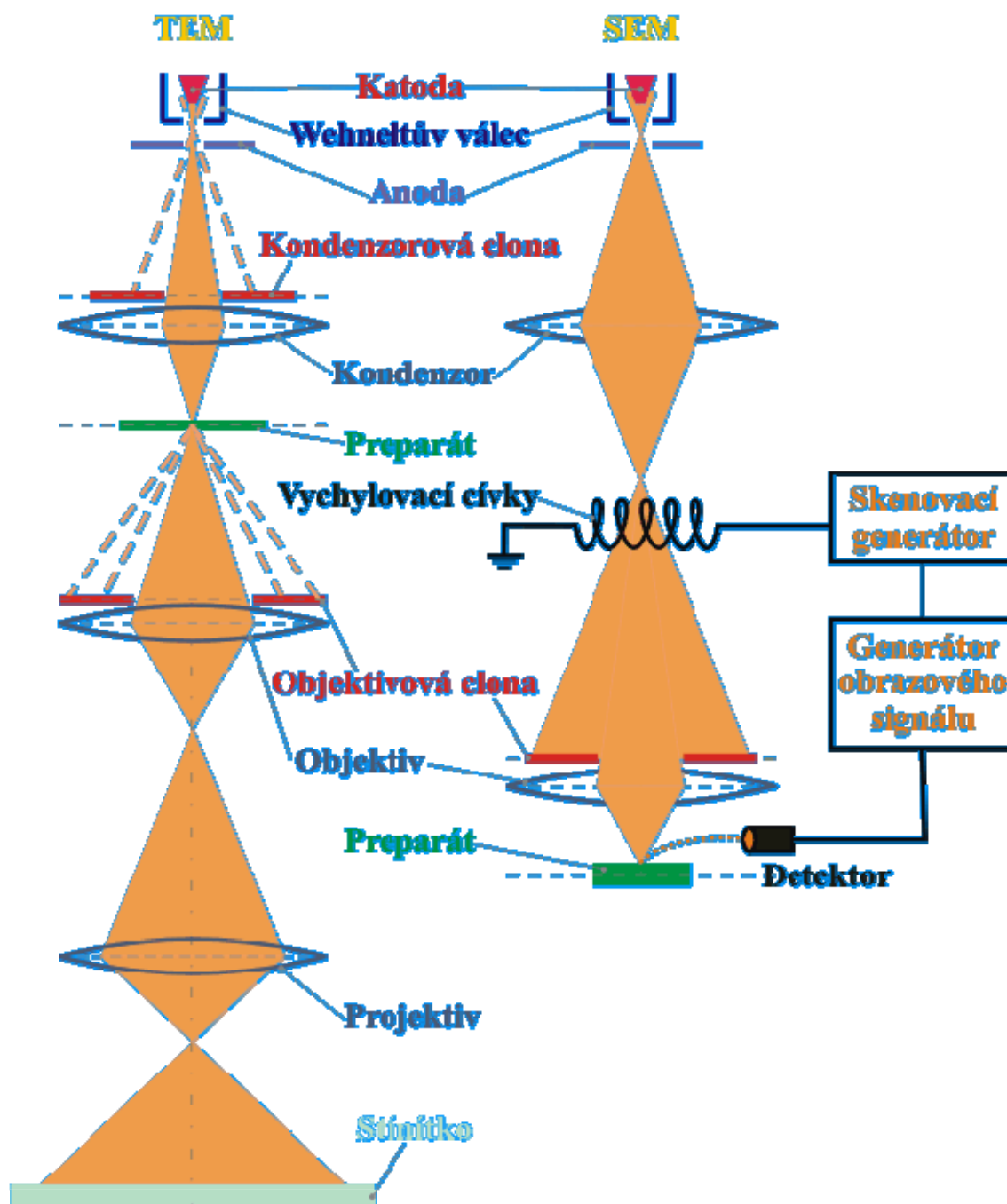
**BSE** detektor - detektor odražených elektronů

**TE** detektor - detektor prošlých elektronů

**EDX / WDX** mikroanalýza- detekce RTG záření, rentgenová spektroskopie

**EBSD** - difrakce odražených elektronů (kanálovací efekt)

V materiálovém inženýrství se využívají transmisní i rastrovací elektronové mikroskopy k zjištění povrchových defektů materiálu, případně k zjištění chemického složení a krystalografické orientace.



**Obr. 17:** Schéma TEM a REM elektronového mikroskopu [38]

## 2.3.2 Optické metody

### 2.3.2.1 Obecně

Stanovení vlastností vzorku, např. koncentrace určité látky, na základě pohlcování světla určité vlnové délky se označuje jako fotometrie. Pokud se neměří jen při jedné vlnové délce, ale hodnotí se určitý úsek spektra, mluvíme o spektrofotometrii. Míra pohlcování světla vzorkem se popisuje veličinami transmitance, absorbance či optická hustota. Pro spektrofotometrická stanovení se používají fotometry a spektrofotometry. [39]

#### Lambertův-Beerův zákon

Absorbance je přímo úměrná optické dráze a koncentraci absorbující látky.

$$A = \varepsilon Lc$$

$\varepsilon$  - molární absorptivita (závisí na  $\lambda$ ) [ $\text{l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]

$L$  - délka optické dráhy [cm]

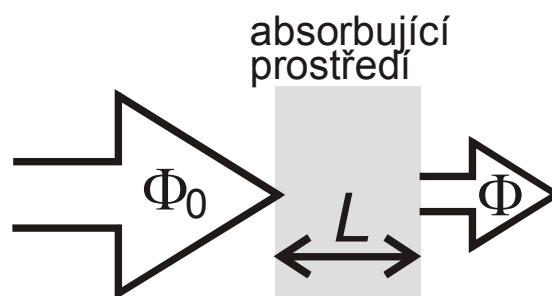
$c$  – koncentrace [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

Transmitance:  $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$

Absorbance:  $A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \log \frac{1}{T}$

$\Phi_0$  - tok světla dopadající na látku

$\Phi$  - tok světla prošlý látkou



**Obr. 18:** Schéma Lambert-Beerova zákona [40]

Teoreticky by nejpřesnějších výsledků mělo být dosahováno při hodnotách absorbance 0,2 – 0,6. [40]

Použité záření může být polychromatické (široký soubor vlnových délek), nebo monochromatické (záření o jediné vlnové délce)

**Tab. 3:** Dělení záření podle vlnové délky [39,41]

Typ záření	Vlnová délka	Interakce s hmotou
<b>1. Záření gama (<math>\gamma</math>)</b>	< 124 pm	Rozpady atomových jader
<b>2. Rentgenové záření (RTG)</b>	10nm - 100 pm	Ionizace
<b>3. Ultrafialové záření (UV)</b>	400 - 1 nm	Přechody elektronů
<b>a) Blízké (NUV)</b>	400 nm - 200 nm	Přechody elektronů
<b>UVA, dlouhovlnné, „černé světlo“</b>	400 nm - 320 nm	Přechody elektronů
<b>UVB, středovlnné</b>	320 nm - 280 nm	Přechody elektronů
<b>UVC, krátkovlnné, „dezinfekční“</b>	pod 280 nm	Přechody elektronů
<b>b) DUV, hluboké ultrafialové</b>	pod 300 nm	Přechody elektronů
<b>c) Daleké, (vacuum),( FUV, VUV)</b>	200 nm - 10 nm	Přechody elektronů
<b>d) Extrémní nebo „hluboké“ (EUV, XUV)</b>	31 nm - 1 nm	Přechody elektronů
<b>4. Viditelné záření (VIS)</b>	400 - 750 nm	Přechody elektronů
<b>5. Infračervené záření (IR)</b>	750 nm - 1 mm	Vibrace molekul
<b>6. Mikrovlnné záření (MW)</b>	1 mm - 1 m	Rotace molekul
<b>7. Rádiové záření (LW)</b>	> 1 m	Přechody jaderného spinu

Při spektroskopických metodách měříme absorpci nebo emisi záření hmotou. Absorpce i emise elektromagnetického záření hmotou je spojena se změnou energetického stavu. Při absorpci elektromagnetického záření se pohlcená energie využije k převedení atomu či molekuly do stavu energeticky bohatšího. Naopak částice tepelně či jinak excitovaná může při přechodu do stavu s nižší energií uvolněnou energii vyžářit. Atomy a molekuly existují převážně v diskrétních energetických stavech. Molekuly tedy mohou přijímat nebo vydávat energii ve formě záření pouze o zcela určitých frekvencích, odpovídajících rozdílu energií mezi jednotlivými energetickými stavy. [41]

Spektrum je soubor vlnových délek záření, který vzorek vyzáří (emisní spektrum), resp. zachytí (absorpční spektrum).

- 1) Čárové spektrum – u atomů, mají omezený počet vlnových délek
- 2) Pásové spektrum (spojité) – u molekul sloučenin

V této diplomové práci se zabýváme následujícími metodami absorpční spektroskopie:

#### **2.3.2.2 UV/VIS spektrofotometrie**

Tato metoda využívá pohlcování ultrafialového a viditelného záření měřeným vzorkem. Absorpce při těchto vlnových délkách je způsobena excitací valenčních elektronů.

#### **2.3.2.3 Infračervená spektrofotometrie ( IR )**

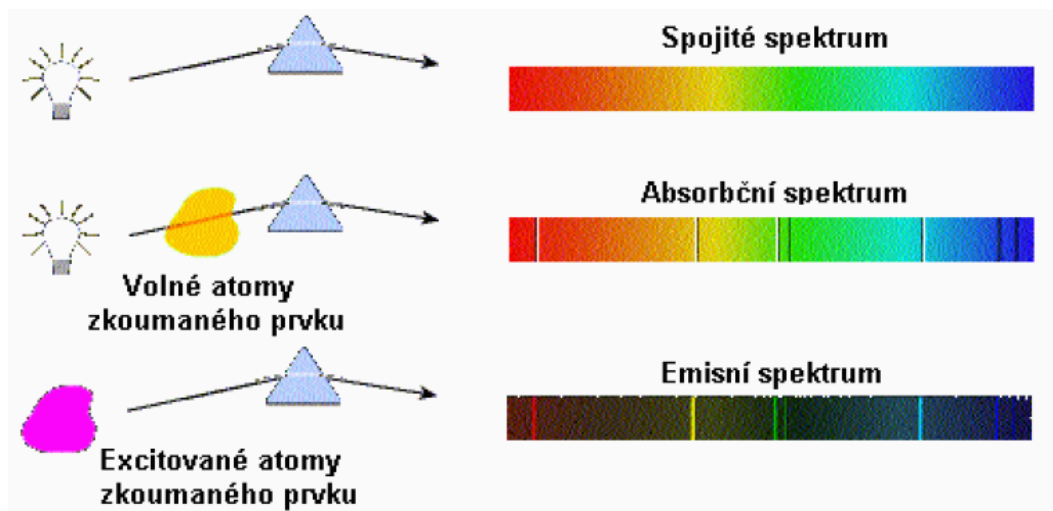
Metoda infračervené spektroskopie je založena na schopnosti látky absorbovat elektromagnetické vlnění v infračervené oblasti. Tato oblast obsahuje vlnové délky ( $\lambda$ ) 750 nm až 1 mm .

Infračervené záření dělíme na blízké (1000 až 20 nm), střední (20 až 2,5 nm), které má největší význam pro určování struktury, a daleké (2,5 až 0,8 nm). Když molekuly měřené látky absorbují infračervené záření, dochází ke zvýšení jejich vibrační (v plynném skupenství také rotační) energie. Infračervená absorpční spektra tak poskytují informaci o vibračních pohybech molekuly. Infračervená spektra jsou charakteristická pro každou chemickou látku, a proto jsou využívány k detekci různých skupin atomů v molekulách nebo k určení vazebných poměrů v molekule. Pomocí IR spektra můžeme identifikovat danou látku s použitím knihoven spekter. [41,42]

#### **2.3.2.4 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)**

Atomová absorpční spektroskopie je metoda kvantitativní elementární analýzy pro více než 60 prvků (převážně kovových). Vyznačuje se vysokou citlivostí a je pro prvek specifická, tzn. že lze stanovit prvek i v přítomnosti velkého přebytku doprovodných látek, bez předchozích složitějších separací a úprav. [41,43,44]

Základním kamenem je poznatek, že atomy různých prvků pohlcují různé vlnové délky světla a to úměrně množství, ve kterém jsou zastoupeny. Názorně to lze vidět na následujícím obrázku:



Obr. 19: Průchod paprsku hranolem. [59]

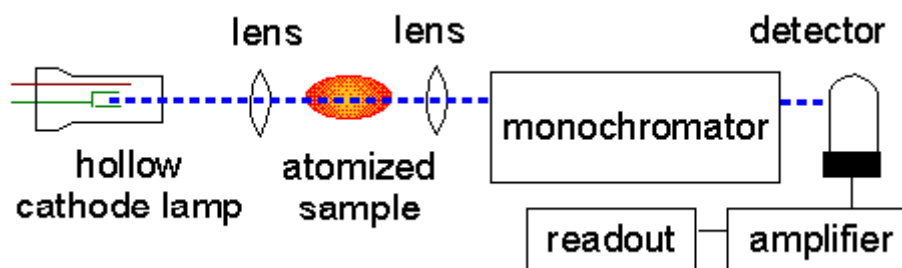
V prvním případě není paprsku do cesty kladena žádná překážka a po průchodu hranolem se rozkládá na úplné a spojité spektrum barev. Když však dáme paprsku do cesty zkoumaný vzorek, budou atomy v něm obsažené pohlcovat vždy určitou specifickou složku světla, což se na výsledném spektru projeví tmavšími čarami – vzniká absorpční spektrum. [41,43,44]

Naproti tomu, pokud je vzorek sám zdrojem záření, například v důsledku přechodů jeho atomů z excitovaných stavů zpět do základních, objeví se barevné čáry přesně v místech, která při absorpci byla černá – to je nazýváno emisní spektrum.

Vztah mezi emisními a absorpčními spektry se řídí Kirchhoffovým zákonem, podle něhož látky absorbují záření stejných vlnových délek, jaké emitují.

Přístroje sloužící pro měření obsahu daného prvku ve vzorku pouze vyberou ze spektra příslušnou oblast, na které pak sledují změnu intenzity světla. Blokové schéma je níže:





Obr. 20: Schéma přístroje na AAS [64]

Jako světelný zdroj se v moderních přístrojích používá speciální lampa s dutou katodou. V této katodě je obsažen prvek, který se má být měřen. Elektrickým proudem se zde excituje argon, jehož molekuly po nárazu na daný prvek vyvolají i jeho excitaci. Při návratu do základního stavu je pak vyslán světelný paprsek o přesně dané vlnové délce. Paprsek pak prochází soustavou zaostřovacích čoček a skrz rozptýlené atomy vzorku. [41,43,44]

Vzorky je možné vytvářet několika způsoby. Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklý aerosol je zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru, kde se roztok okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. [41,43,44]

Dále paprsek prochází tzv. monochromátorem, což je soustava čoček a zrcadel umožňující vybrat příslušnou část spektra. V následném detektoru je změřena jeho intenzita a zpracována digitální technikou. [41,43,44]

### 2.3.2.5 UPF (Ultraviolet Protection Factor)

UPF (ultrafialový ochranný faktor) je mezinárodně uznávaný standard pro měření látek s ochranným faktorem proti UV záření. Na rozdíl od SPF které měří jen UVA záření, UPF měří UVA a UVB záření. Tato metoda byla vyvinuta v Austrálii v roce 1994. UPF 50 je maximální možný rating, který znamená, že látka blokuje 99% nebezpečných paprsků.

**dělení podle UPF:**

- 1) dobrá ochrana (UPF 15–24),
- 2) velmi dobrá ochrana (UPF 25–39)
- 3) výborná ochrana (UPF 40–50 a výše).

Pomocí spektrofotometru je měřeno procento průchodu UV záření, v 5nm intervalech ve spektrálním rozmezí 280-400 nm. Přitom se měří jak přímé, tak rozptýlené záření. Ochranný faktor je stanoven na počítači sloučením hodnot na všech vlnových délkách a poté provážením biologicky nejúčinnější spektrální oblasti UV-B.

**Vzorec UPF [45]**

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=280}^{400} E_{\lambda} * S_{\lambda} * \Delta_{\lambda}}{\sum_{\lambda=280}^{400} E_{\lambda} * S_{\lambda} * T_{\lambda} * \Delta_{\lambda}}$$

$E_{\lambda}$  = relativní erytém spektrální účinnosti

$S_{\lambda}$  = sluneční spektrální intenzita ozáření

$T_{\lambda}$  = průměrná spektrální transmise na vzorku

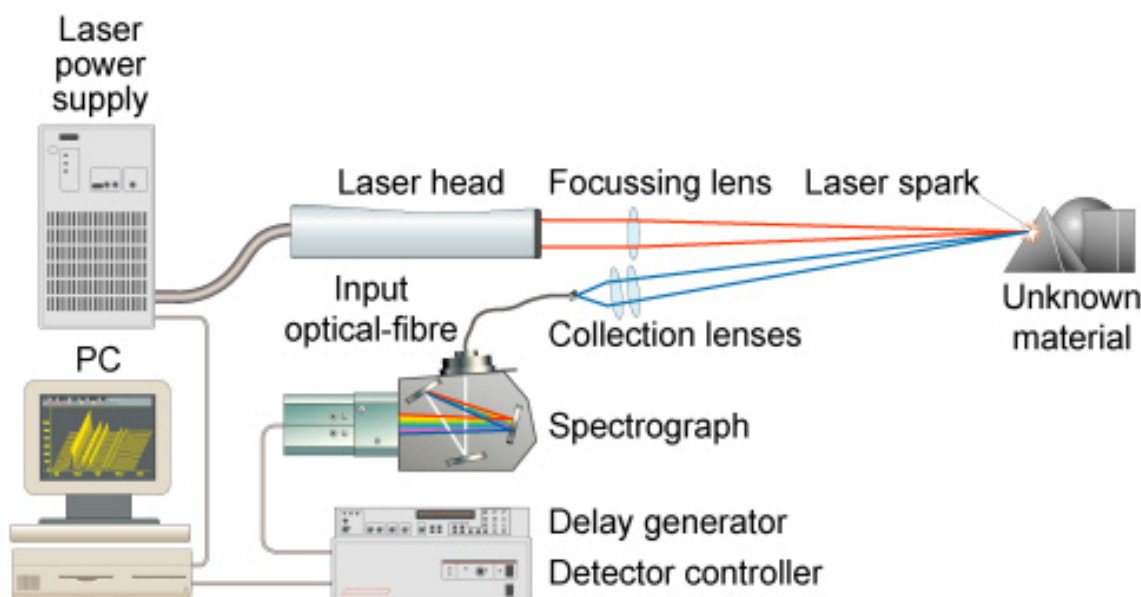
$\Delta_{\lambda}$  = měřený interval vlnových délek

**2.3.2.6 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)**

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Spektroskopie laserem indukovaného plazmatu)- metoda rozkladu vzorku a excitace atomů pomocí ohřevu výkonným laserovým paprskem. Laser způsobí tzv. dielektrický průraz, díky němuž dojde k zahřátí vzorku (pevného, kapalného či plynného) a vzniku plazmy. Používá se v: spektrometrie - emisní, spektrometrie - hmotová.

**LIBS aparatura se skládá ze tří hlavních částí:**

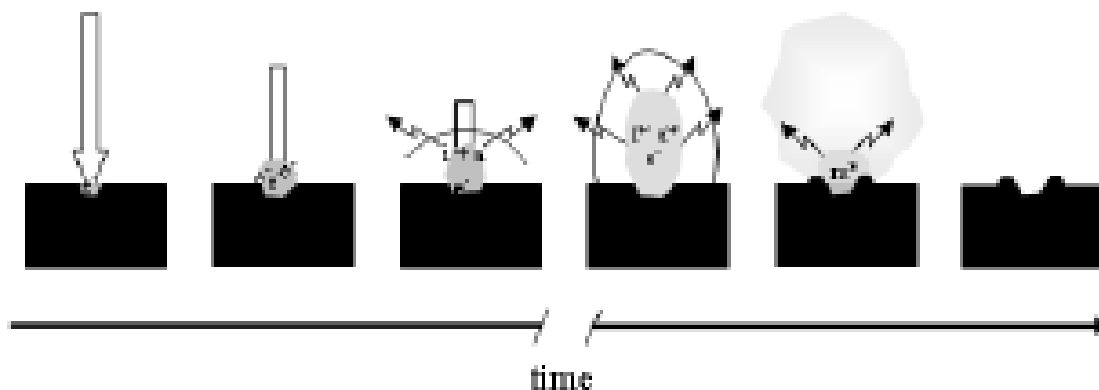
- 1) Ablací laser
- 2) Systém optických vláken
- 3) Sestava pro spektrální analýzu



**Obr. 21:** Schéma zapojení aparatury LIBS [23]

Spektroskopie laserem indukovaného plazmatu je slibná analyticko-chemická technika terénního měření v extrémních prostředích jako například na moři a oplývá mnoha charakteristickými rysy potřebnými pro tzv. snímání na místě. LIBS je typ atomické spektroskopie který využívá výkonný pulzní laser (Nd:YAG laser, 1064 nm základní vlnová délka s pulzy  $<10$  ns). Laser je soustředěn na vzorek sérií čoček a ablací odejme malé množství pevného, kapalného či plynného vzorku, čímž je vytvořena vysokoteplotní plazma. Výsledná iontová a atomární lineární emise charakterizuje složení vzorku. Vzorkem emitované světlo je zaostřeno použitím sérií čoček na optickému vláknu, které je doručí do spektrometru schopného vyhodnotit emitované spektrální čáry. Naměřené spektrální čáry mohou být porovnány s databází známých vlnových délek pro identifikaci prvků.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> citace [24] str. 1



**Obr. 22:** Schéma ablace [25]

Obrázek schematicky ukazuje, co se stane v místě dopadu laserového pulzu o dostatečné energii na povrch pevného vzorku. Posloupnost událostí začíná rozpadem materiálu a lokálním oteplováním, následně je vyprodukován vysokotlaký výpar, jehož rozpínání vytvoří šokovou vlnu šířící se nadzvukovou rychlostí. Tato počáteční interakce laserového paprsku s materiálem není zcela jednoduchá záležitost a závisí na mnoha vlastnostech jak laseru, tak materiálu. Od této chvíle vývoj plazmy závisí na sérii dalších souvisejících faktorů, například na intenzitě ozáření laseru [ $\text{W/m}^2$ ], velikosti výparových bublinek a složení výparu, dále na složení a tlaku okolní atmosféry stejně jako na vlnové délce laseru.<sup>6</sup>

Rozpad cílového materiálu, vyskytující se po dopadu laserového pulzu (do několika málo ps) nastává ve chvíli kdy hustota volných nosičů dosáhne zhruba  $10^{18}$  elektronů na  $\text{cm}^{-3}$ . Výskyt takového množství volných elektronů podporuje vznik plazmy ionizací, což umožní její rozšíření ve směru paprsku, který ji udržuje po zbytek laserového pulzu.<sup>6</sup>

Způsob vzniku plazmy se liší podle druhu materiálu a jeho skupenství. Pokud je cílovým materiálem plyn, koncentrace elektronů může být generována multifotonovou absorpcí nebo kaskádovou ionizací.<sup>6</sup>

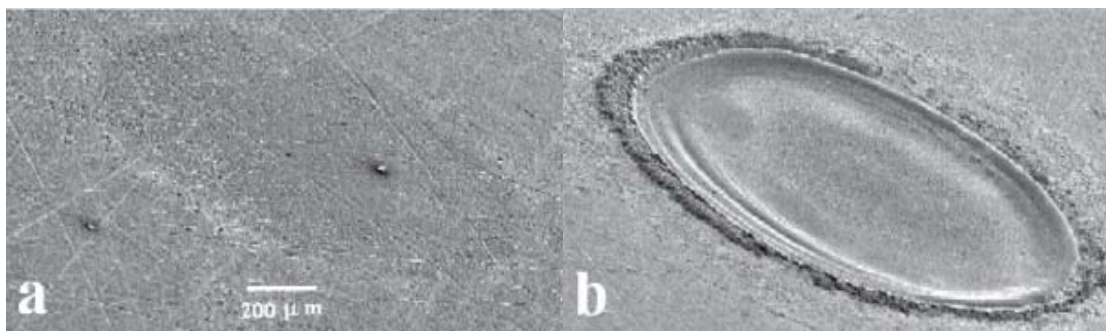
V případě kapalného vzorku není mechanismus rozpadu důkladně znám. Kapalina se chová jako amorfnní pevná látka a její elektronové pohyby jsou velmi komplexní.

<sup>6</sup> citace [25] str. 466

Nicméně, formování počátečního množství volných elektronů je popsáno stejnými typy interakcí jako v případě plynného vzorku. [25]

U pevných látek závisí mechanismus vzniku plazmy na jejich vodivosti či nevodivosti. V případě vodivých vzorků jsou fotony laserového paprsku absorbovány elektrony v pásu vodivosti a energie těchto excitovaných elektronů je rozptýlena ve srážkách s krystalickou mřížkou. Jedná se o jev tepelné vodivosti. Přímá absorpce energie laseru krystalickou mřížkou je znemožněna vrchní vrstvou elektronů.<sup>6</sup>

U polovodivých látek a izolantů je za jeden z hlavních mechanismů rozptylu energie považován vznik párů elektron-díra multifotonovou absorpcí, na rozdíl od elektronového ohřívání u kovů. K tomuto rozptylu dochází během inicializace plazmy v těchto typech materiálů. [25]



**Obr. 23:** Fotografie hliníku po ablaci a) jedním pulsem laseru b) tisícem pulsů laseru [24]

V zařízení LIBS byly a jsou používány spektrografy založené na různých soustavách optických mřížek, čoček a zrcadel. Vzhledem k velké komplexnosti spektra LIBS s mnoha emisními čarami (jichž může být někdy mnoho na velmi blízkých vlnových délkách) a zároveň s rozsahem (dle složení vzorku) od vakuové UV, do blízké IR oblasti, by měl být ideální vlnově délkový spektrograf schopný pokrýt široký vlnový rozsah za současného vysokého rozlišení, což není případ konvenčních spektrografů.<sup>7</sup>

Tyto vlnové selektory mohou pokrýt buď malý rozsah s vysokým rozlišením, což snižuje schopnost víceprvkové detekce, nebo velký vlnový rozsah s nižším rozlišením,

<sup>6</sup> citace [25] str. 466

<sup>7</sup> citace [25] str. 469

což může způsobit problémy s detekcí specifických emisních čar, které se mohou vzájemně překrývat.

Aby překonaly i tato omezení, a vyhnuli se použití dražších zařízení, použili Body a Chadwick až čtyři spektrografy založené na optické mřížce, čím pokryli různé části spektra s rozlišením, dostatečně vysokým k analýze plazmou emitovaného záření.

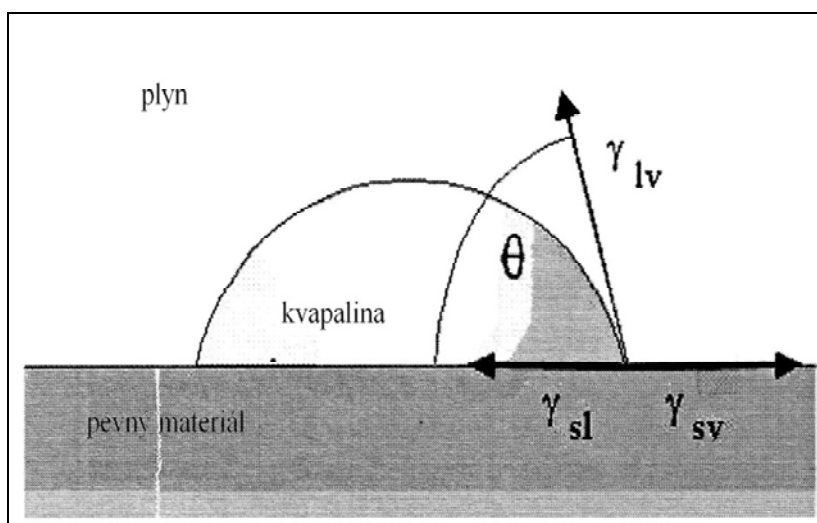
### 2.3.3 Fotoaktivita

Jednou z hlavních složek fotochemických reakcí jsou fotony, tím se fotochemické reakce odlišují od ostatních chemických reakcí. Úloha světla spočívá ve zvýšení energie částic reagujících látek při absorpci fotonů. Děj předávání energie mezi fotony a reagujícími částicemi se nazývá aktivace, což je příprava částic k vlastní chemické reakci. Po aktivaci jsou částice schopny navzájem reagovat. Fotochemická reakce tedy představuje dva nebo více dějů, z nichž první je přímé působení světla na částice reagujících látek, tzv. primární děj. Následující sekundární děje jsou vzájemné chemické reakce aktivovaných částic mezi sebou, popřípadě s jinými částicemi. [46]

Fotochemické reakce mohou být vratné – reverzibilní nebo nevratné – ireverzibilní. Vratná reakce může být způsobena přerušením světelného toku nebo změnou frekvence. [47]

### Smáčivost

O tom, do jaké míry dojde ke smáčení pevného povrchu kapalinou, rozhoduje velikost *kontaktního úhlu*  $\theta$ , který je charakteristickou veličinou trojfázové soustavy pevná látka – kapalina – vzduch.



**Obr. 24:** Měření kontaktního úhlu [15]

**Youngova rovnice:**

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

kde  $\gamma_{sv}$  -je povrchové napětí na rozhraní pevného povrchu a okolního plynu [ $\text{N.m}^{-1}$ ]

$\gamma_{lv}$  -je povrchové napětí na rozhraní kapaliny a okolního plynu [ $\text{N.m}^{-1}$ ]

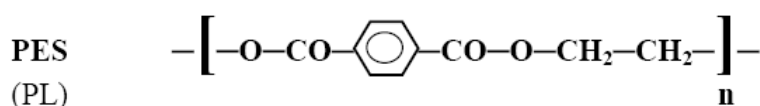
$\gamma_{sl}$  -je povrchové napětí na rozhraní pevného povrchu a kvapaliny [ $\text{N.m}^{-1}$ ]

$\theta$  - je kontaktní úhel [ $^{\circ}$ ]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Charakteristika použitého materiálu

##### 3.1.1 Polyester(PL)



**Obr. 25:** Základní strukturní jednotka

Polyestery jsou skupinou polymerů, které obsahují opakující se esterovou funkční skupinu  $\text{--}[\text{CO-O}]$ -. Polyesterová vlákna zaujímají první místo mezi syntetickými materiály a to 47,5% podílu na objemu výroby syntetických vláken. V textilním průmyslu je nejdůležitější z polyesterů Polyethyltereftalát (PET).

Polyethyltereftalát (PET) se vyrábí polykondenzací kyseliny tereftalové nebo dimethylesteru kyseliny tereftalátové a etylenglykolu. Polyethyltereftalát se a) přímo zvlákňuje (kontinuální postup) nebo b) zpracovává diskontinuálně: granulát – sušení – tavení – zvlákňování

Teplota zesklenní  $T_g = 68\text{--}71\text{ }^\circ\text{C}$ , teplota tání  $T_m = 260\text{--}265\text{ }^\circ\text{C}$ .

##### **Vlastnosti:**

Polyester má vysokou odolnost na světle, vůči povětrnostním podmínkám a mikroorganizmům. Výborně odolává kyselinám, ale je relativně citlivý vůči alkáliím. Vyznačuje se malou navlhavostí. Omak a lesk velmi podobný přírodnímu hedvábí. Polyester je vlivem silně krystalické a orientované struktury obecně špatně barvitelný. Prakticky jediné použitelné barvivo je disperzní. Barvivo ale proniká velmi pomalu do materiálu. Z těchto důvodů byly zavedeny technologie tlakového barvení a termosol.

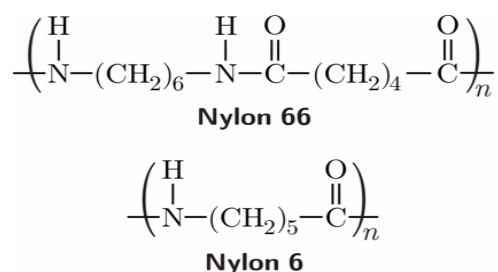


Mnohé vlastnosti se dají snadno zlepšit chemickými nebo mechanickými procesy. Na příklad zvýšenou orientací molekul se dá zvýšit pevnost. Přimícháním malého množství chemikálií se dá zlepšit žmolkovitost (na úkor pevnosti). Takto vznikla další modifikovaná PES vlákna.

Mísením přírodních vláken s polyesterem se dosáhne v mnoha směrech zlepšení užitných vlastností příze.

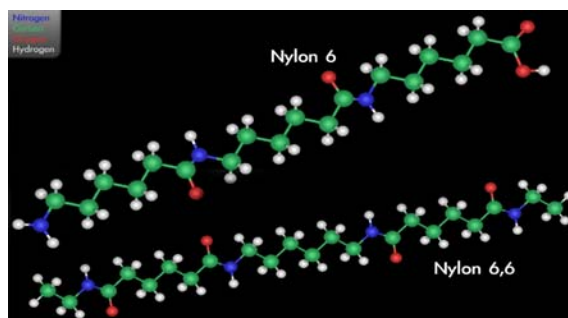
[9,48,49,50]

### 3.1.2 Polyamid(PA)



**Obr. 26:** Základní strukturní jednotka

Polyamidy jsou syntetická vlákna, v jejichž řetězcích se opakují funkční amidové skupiny. Mezi nejvýznamnější polyamidy řadíme PA 6 a PA 6.6.



**Obr. 27:** Struktura PA6 a PA6.6[52]

**Polyamidy se vyrábějí několika způsoby:**

- 1) Polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin, touto metodou se vyrábí PA 6.6 (obchodní název NYLON), vzniká polykondenzací hexamethyldiaminu a kyseliny adipové.
- 2) Adiční polymerizací laktámů, touto metodou se vyrábí PA 6. (český obchodní název SILON), vzniká z ε-kaprolaktamu.

Průměrný polymerační stupeň pro PA 6 je 100-200 a pro PA 6.6 je pouze 50-100

### Vlastnosti polyamidů:

Jediný větší rozdíl ve vlastnostech obou základních typů je, že PA 66 měkne a taje při vyšších teplotách než PA 6.

### PA 6

Teplota skelného přechodu  $T_g = 0^\circ\text{C}$ , teplota tání  $T_m = 220^\circ\text{C}$ , navlhavost 4,5 %.

Vlastnosti PA 6 jsou citlivé na změny vlhkosti.

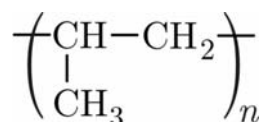
### PA 6.6

Teplota skelného přechodu  $T_g = 82^\circ\text{C}$ , teplota tání  $T_m = 256^\circ\text{C}$ , navlhavost 3,8%.

Význam pro barvení PAD má zejména disperzní barvivo, ale jsou vhodné i barviva typická pro vlnu (kyselá, kovokomplexní, kationtová a reaktivní).

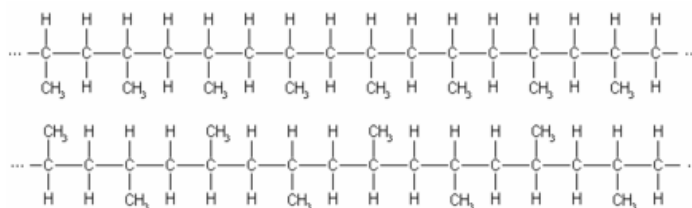
[9,50,51,52]

### 3.1.3 Polypropylen(PP)



**Obr. 28:** Základní strukturní jednotka

Polypropylen je termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů. Vyrábí se koordinační stereoskopickou polymerací propylenů. Za přítomnosti speciálních katalyzátorů vznikne izotaktický polypropylen.



**Obr. 29:** Izotaktický a syndiotaktický polypropylen

Klasický postup výroby je zvlákňování z taveniny s následným chlazením v dlouhé šachtě.

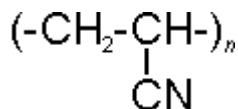
#### Vlastnosti polypropylenu:

Polypropylen má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako polyetylen. Křehne při nízkých teplotách, je použitelný zhruba do 100 až 110 stupňů Celsia. Je odolný vůči olejům, organickým rozpouštědlům a alkoholům, dobře rozpouští se v xylenech či tetrahydronaftalenu. Polypropylen vyniká velmi dobrou chemickou a mechanickou odolností, ale vykazuje nízkou odolnost proti světlu, která souvisí s intenzivní absorpcí ultrafialového záření.

teplota zesklnění  $T_g = -10 - 0^\circ\text{C}$ , teplota tání  $T_M = 165^\circ\text{C}$ .

[9,50,53]

#### 3.1.4 Polyakrylonitril(PC)



**Obr. 30:** Základní strukturní jednotka

Máme dva druhy „pravých“ polyakrylonitrilových vláken:

- a) normální typ** s obsahem nejméně 85 % akrylonitrilu
- b) modakryl** obsahuje 50 až 85 % akrylonitrilu (v Americe 35-85%)

Z propylenu a amoniaku se vyrábí akrylonitril a ten se polymerizuje: [50]

- a) polymerace radikálová (iniciace – teplo, ozařování), většina výroby
- b) polymerace aniontová (iniciace bazickým katalyzátorem)

Polymer se rozpouští a zvlákňuje: [50]

**za sucha** – rozpouštědlo se po průchodu tryskami vypaří ve vzdušné šachtě

**za mokra** – koagulace ve srážecí lázni (80 % světové výroby)

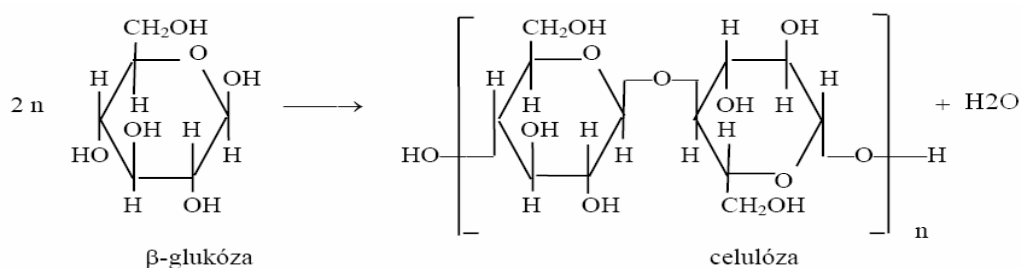
**DRY-JET-WET** – kombinace, nejdříve vzdušná šachta pak koagulace v lázni

Mimo normálního, jednoduchého typu se vyrábí celá řada modifikovaných druhů. Na příklad bikomponentní vlákno vzniká tak, že každým ze dvou otvorů dvojité trysky probíhá roztok s rozdílnou sráživostí nebo afinitou k barvivům a materiál z obou otvorů se před ztvrdnutím spojuje dohromady. [54]

#### Vlastnosti:

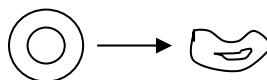
Polyakrylonitril má vynikající odolnost proti UV záření, povětrnosti a mikroorganizmům. Pevnost je nižší než u jiných syntetických vláken a tím je i nižší sklon ke žmolování. PAN vlákno je pružné a měkké, velmi vhodné k mísení s vlnou a jako alternativa k vlněným výrobkům.

#### 3.1.5 Bavlna (CO)

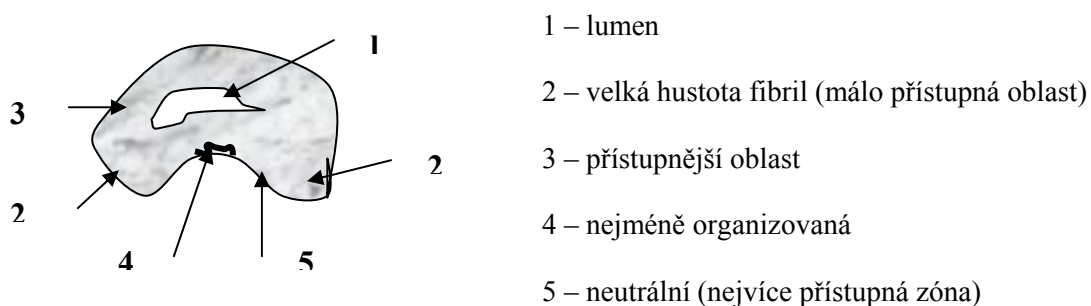


**Obr. 31:** Základní strukturní jednotka bavlny

Bavlna je nejdůležitější přírodní vlákno. Jedná se o jednobuněčná vlákna ze semen bavlníku. Zralá vlákna v tobolce mají válcovitý tvar (kruhový příčný řez). Po prasknutí tobolky dochází k vysoušení vlákna. Vznikají silné vodíkové můstky, které nelze porušit. Následkem je zborcení stěny vlákna (kruhový průřez se mění na ledvinkovitý) a stočení vlákně stužky (konvoluce).



Základním stavebním prvkem bavlny je celulóza (88 – 96%), dále vlákno obsahuje pektiny, bílkoviny, vosky, organické kyseliny, minerální soli, cukry a jiné látky. Povrch vlákna tvoří kutikula obsahující vosky, pektiny a proteiny.



**Obr. 32:** *Bilaterální struktura bavlněného vlákna*

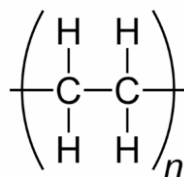
Bavlna je pórovitá (30 – 35%), což souvisí s výbornými sorpčními a smáčecími vlastnostmi (navlhavost 7 – 9%). Jemnost vláken se pohybuje mezi 1 – 4 dtex. Bavlněný materiál má díky vysoké koncentraci –OH skupin širokou paletu použitelných barviv. Zejména sem patří barviva přímá, reaktivní, sirná a kypová. [50]

### 3.1.6 Celofán

Celofán je fólie z regenerované celulózy. Celulóza byla chemicky přeměněna za použití rozpouštědel na rozpustnou formu a roztok zpracován na fólii. K regenerované celulóze jsou během výroby celofánu přidávány další látky: změkčovadla, kotvicí činidla, pryskyřice, polymery apod.

Celofán se vyrábí z viskózy vytlačované štěrbinovou tryskou do srážecí lázně připravené z kyseliny sírové a síranu sodného, nebo podle staršího způsobu nanášením viskózy na otáčivý buben brodicí se ve srážecí lázni, na který viskóza natéká z jedné strany a z druhé strany se snímá fólie. Zušlechťuje se praním, odsířením, bělením, popř. barvením, změkčováním (např. glycerinem), někdy též lakováním proti působení vody a kroucení. [55]

### 3.1.7 Polyethylen(PE)



**Obr. 33:** *Základní strukturní jednotka*

Polyethylen je termoplast z lineárních nebo rozvětvených makromolekul s krystalickým podílem. Je odolný vůči kyselinám, hydroxidům a tukům. Vzniká polymerací ethylenu za různých tlaků (vysokotlaký, středotlaký a nízkotlaký proces), různých teplot a katalyzátorů. Reakčními podmínkami se ovlivňují výsledné vlastnosti produktu, jako tažnost, houževnatost a pevnost v tahu.

Polymerace ethylenu za vysokého tlaku pracuje s tlaky 50 – 300 MPa při teplotě kolem 300 °C. Jako katalyzátor se zde užívá chlorid hlinitý (AlCl<sub>3</sub>). Nejběžnější je polymerace v plynné fázi. Trubky, užívané jako reaktor, jsou silně chlazeny a přivádí se do nich stlačený ethylen s malým množstvím kyslíku jako iniciátoru (iniciuje, nastartuje reakci). Většina ethylenu zpolymeruje relativně rychle, ale reakce se nechává běžet i několik hodin. Konečný produkt polymerace má olejovitý charakter. Zpracovaný produkt se buď do forem vstříkuje, nebo se do nich vytlačuje.[9,56]

## 3.2 Odstranění nečistot na materiálu

### 3.2.1 Čištění tkanin (PP, PC, PA, PL, bavlna)

a) Odstranění ve vodě rozpustných látek

- vyvářka v normální vodě v poměru 1:40 (vzorky 73 g, voda 2,92 l)
- vyvářka v destilované vodě za stejných podmínek
- proplach v destilované vodě
- volné usušení

b) Odstranění nevypratelých nečistot (pouze u syntetických materiálů)

- extrakce v Soxhletově extraktoru pomocí chloroformu (12 cyklů)

### 3.2.2 Čištění fólií (PA, PC, PE, celofán)

- čištění v odměrných válcích organickým rozpouštědlem (chloroform)
- 4 odměrné válce po 100 ml (v prvním válci 2 minuty, v ostatních po jedné minutě)
- otření zbytků rozpouštědla filtračním papírem

Po očištění bylo se vzorky manipulováno pouze pinzetou.

### 3.2.3 Kontrola složení a čistoty

Měřeno bylo odraznou technikou pomocí HATR nástavce na ZnSe krystalu, pomocí přístroje Spectrum One od firmy Perkin-Elmer.

HATR – Horizontal Attenuated Total Reflectance

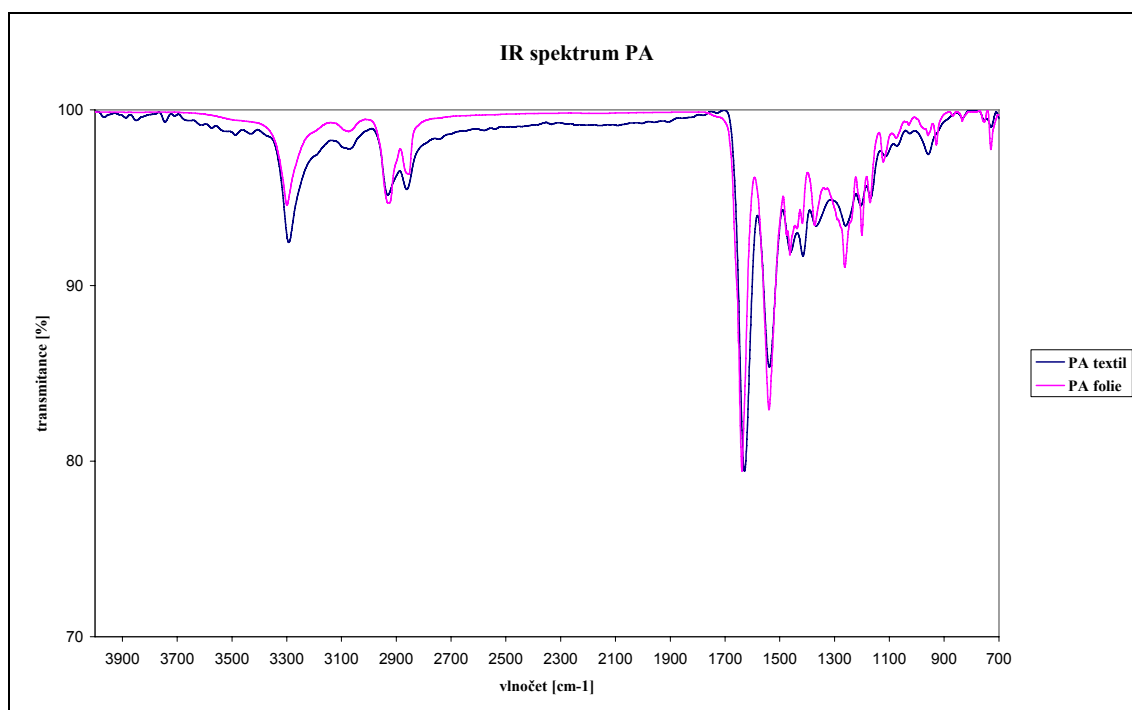


**Obr. 34:** FT-NIR spektrofotometr Spectrum-One NTS

### 3.2.3.1 Popisy spekter

Spektra textilií obsahují šum, protože textilie obecně poskytují velice slabá spektra. Spektra byla normalizována a vyhlazena, nelze ale vyhladit veškerý šum, který se pak při normalizaci na určitou intenzitu zesiluje stejně jako ostatní peaky. Aby je bylo možno porovnat, byla spektra folií normalizací zeslabena na stejnou intenzitu jako spektra textilií. Proto jsou spektra folií kvalitnější než textilií.

#### PA textilie a fólie:



**Obr. 35:** IR spektrum PA textilie

cca 3292 cm<sup>-1</sup> – valenční vibrace N-H vazeb ze sekundárního amidu

cca 2925 cm<sup>-1</sup> – valenční vibrace asymetrická vazeb C-H ze skupiny –CH<sub>2</sub>–

cca 2860 cm<sup>-1</sup> – valenční vibrace symetrická vazeb C-H ze skupiny –CH<sub>2</sub>–

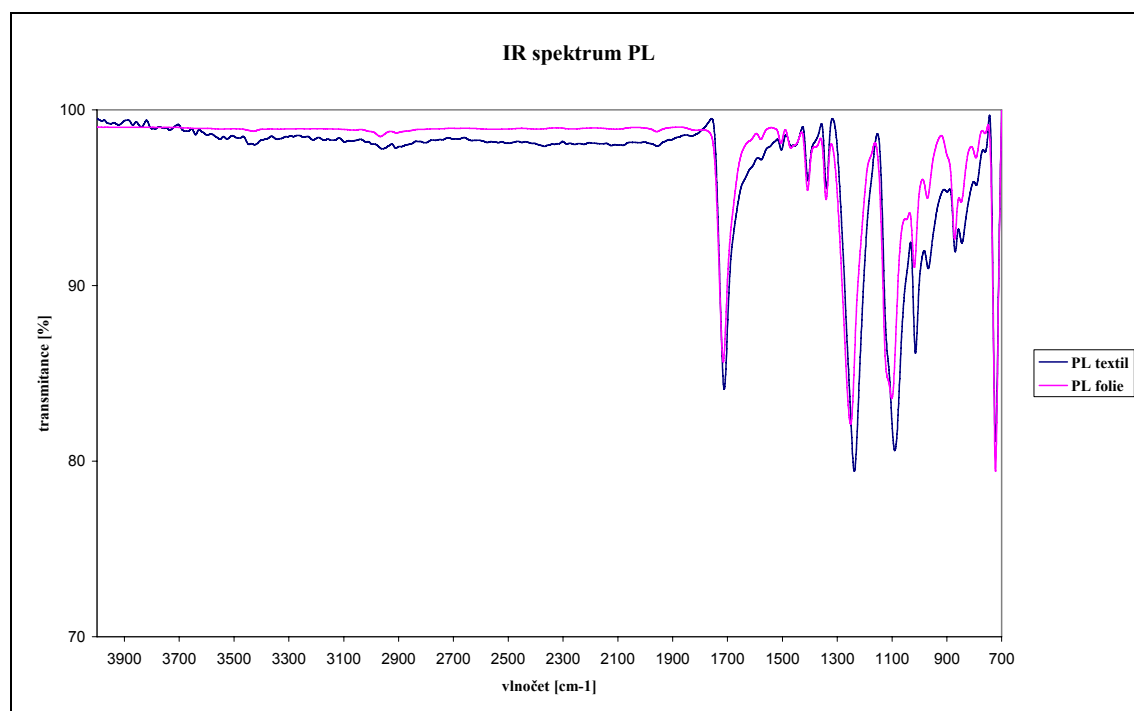
cca 1629 cm<sup>-1</sup> – tzv. I. amidický pás (kombinace valenční vibrace vazby C=O a deformační vibrace vazby N-H)

cca 1538 cm<sup>-1</sup> – tzv. II. amidický pás (kombinace deformační vibrace vazeb N-H a valenční vibrace vazeb C-N)

nižší vibrace: skelet a kombinační vibrace – nelze přiřadit

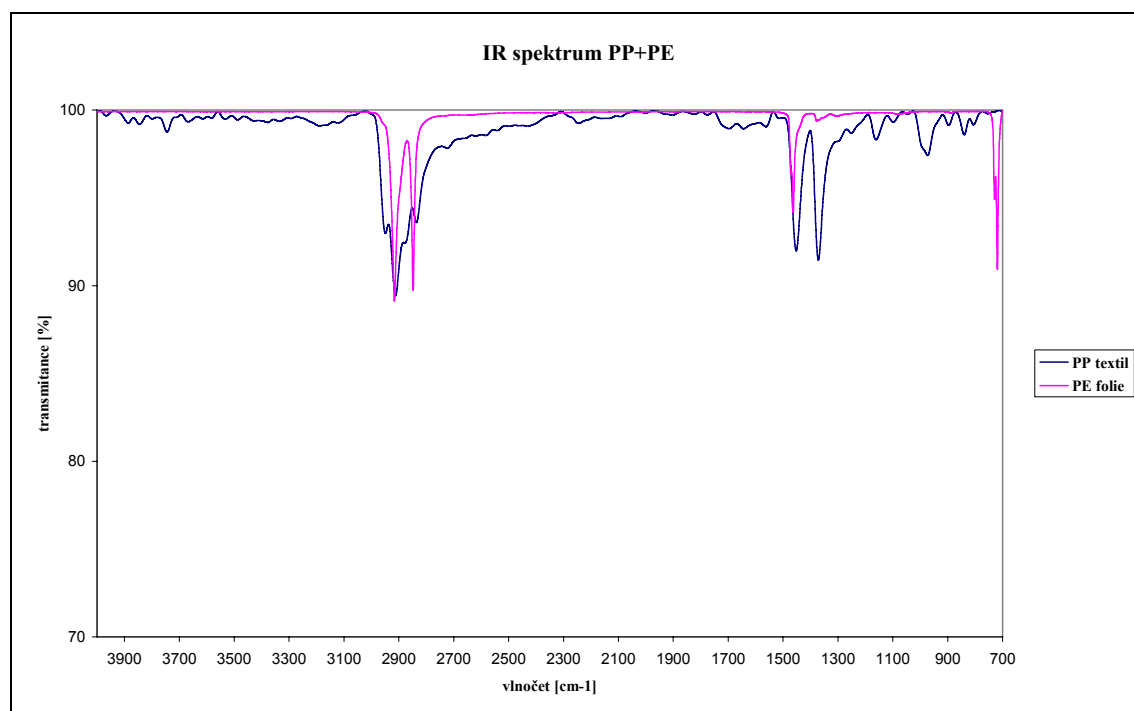
Závěr: čistý polyamid



**PL textilie a fólie****Obr. 36:** IR spektrum PL textilie

cca 1713 cm<sup>-1</sup> – valenční vibrace vazeb esterů

Závěr: čistý polyester

**PP textil + PE fólie****Obr. 37:** IR spektrum PP textilie a PE fólie

PP textil:

cca  $2950\text{ cm}^{-1}$  – valenční vibrace asymetrická vazeb C-H ze skupiny  $-\text{CH}_3$

cca  $2916\text{ cm}^{-1}$  – valenční vibrace asymetrická vazeb C-H ze skupiny  $-\text{CH}_2-$

cca  $2875\text{ cm}^{-1}$  – valenční vibrace symetrická vazeb C-H ze skupiny  $-\text{CH}_3$

cca  $2836\text{ cm}^{-1}$  – valenční vibrace symetrická vazeb C-H ze skupiny  $-\text{CH}_2-$

cca  $1450\text{ cm}^{-1}$  a  $1370\text{ cm}^{-1}$  – deformační vibrace vazeb C-H

nižší vibrace: skelet a kombinační vibrace – nelze přiřadit

PE folie:

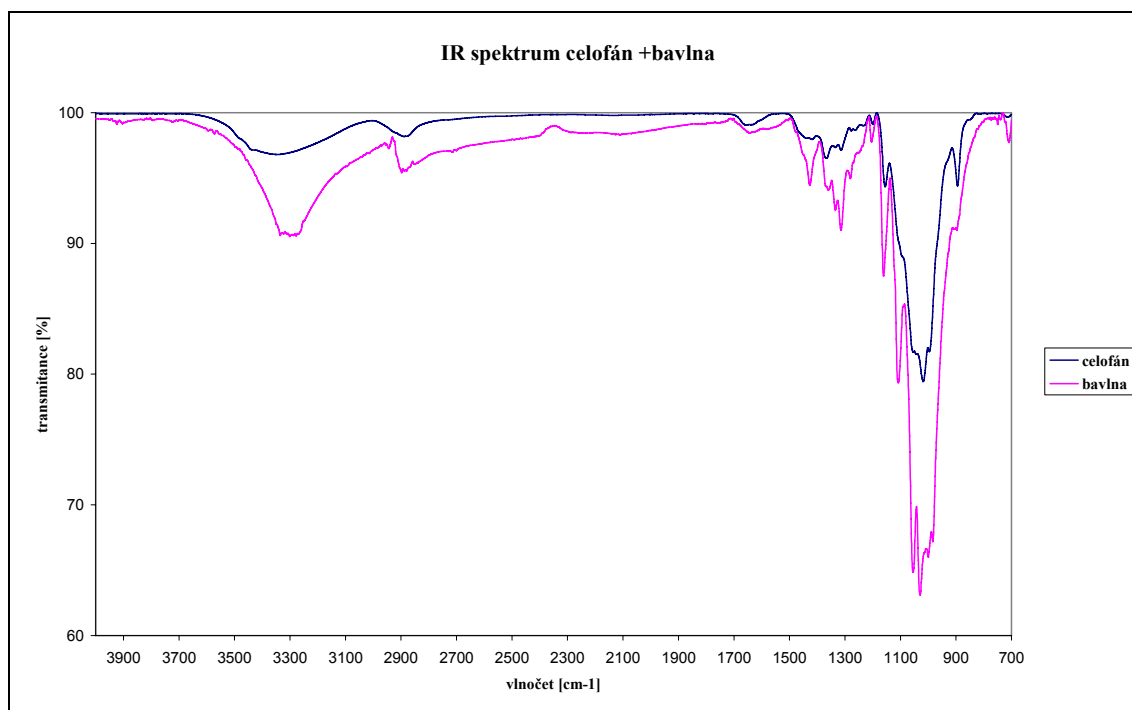
cca  $2917\text{ cm}^{-1}$  – valenční vibrace asymetrická vazeb C-H ze skupiny  $-\text{CH}_2-$

cca  $2850\text{ cm}^{-1}$  – valenční vibrace symetrická vazeb C-H ze skupiny  $-\text{CH}_2-$

cca  $1472$  a  $1463\text{ cm}^{-1}$  – deformační vibrace vazeb C-H

nižší vibrace: skelet a kombinační vibrace – nelze přiřadit

PE folie je více zesíťovaná než PP textilie. Nejsou však přítomny žádné nečistoty.

**Celofán + Bavlna:**

**Obr. 38:** IR spektrum celofánu a bavlny

cca 3346  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb O-H

cca 2882  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb C-H

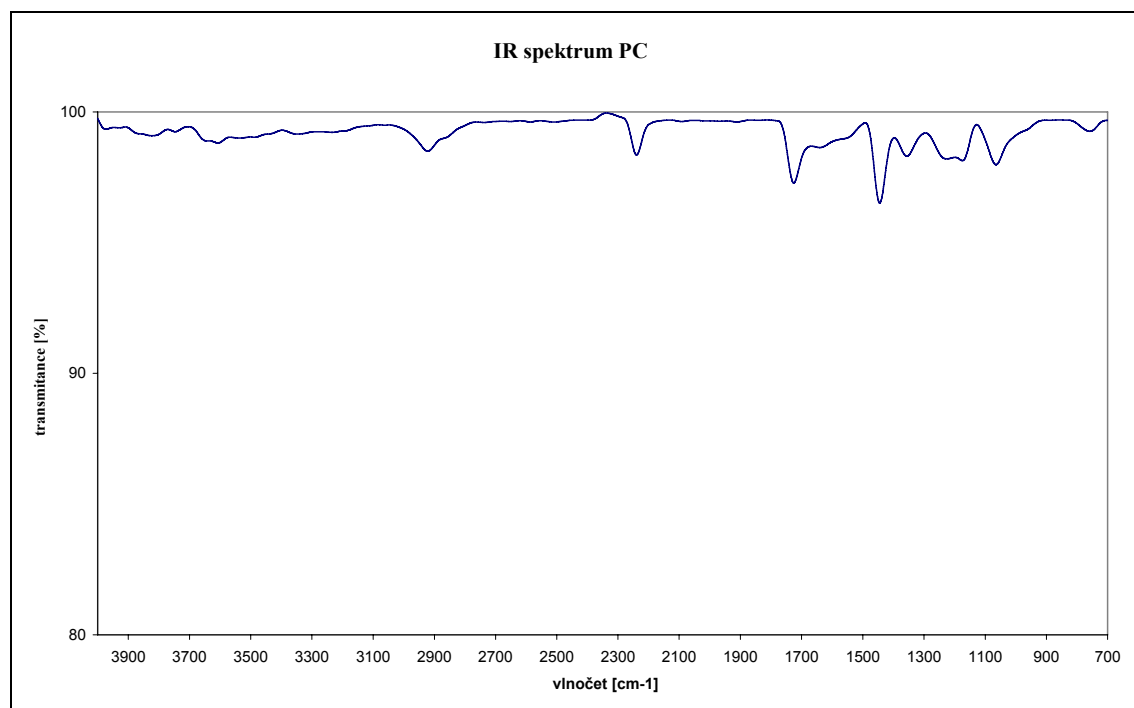
cca 1658  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb C=C (nekonjugovaná)

nižší vibrace: skelet a kombinační vibrace – nelze přiřadit

Závěr: celofán

Závěr: bavlna

### PC:



**Obr. 39:** IR spektrum PC textilie

cca 2922  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb C-H

cca 2235  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  - nenasycený)

cca 1723  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb C=O z karboxylové kyseliny

cca 1635  $\text{cm}^{-1}$  – valenční vibrace vazeb C=C (nekonjugované)

nižší vibrace: skelet a kombinační vibrace – nelze přiřadit

Závěr: čistý polyakrylonitril

### 3.3 Nanášení TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1 Roztok TiO<sub>2</sub> sol G (050908) – popis roztoku

Jedná se o experimentální roztok TiO<sub>2</sub> ve vícesytném alkoholu (glycerol). Velikost částic TiO<sub>2</sub> cca 10 nm.

#### 3.3.2 Nanášení TiO<sub>2</sub>

Vzorky textilie a fólie byly nastříhány na hmotnost 0,3 gramu. Nános TiO<sub>2</sub> byl proveden klocováním. Klocovací lázeň byla složena z 1 ml roztoku TiO<sub>2</sub> a 29 ml destilované vody. Roztok byl připraven v Petriho miskách. Do lázně roztoku TiO<sub>2</sub> v Petriho misce byl přidán vzorek, který byl klocován po dobu pěti minut. Vzorek byl po jedné minutě otáčen. Po naklocování následoval oplach vzorku ve třech kádinkách destilované vody o objemu 150 ml. Následně byl vzorek ponechán volně uschnout.

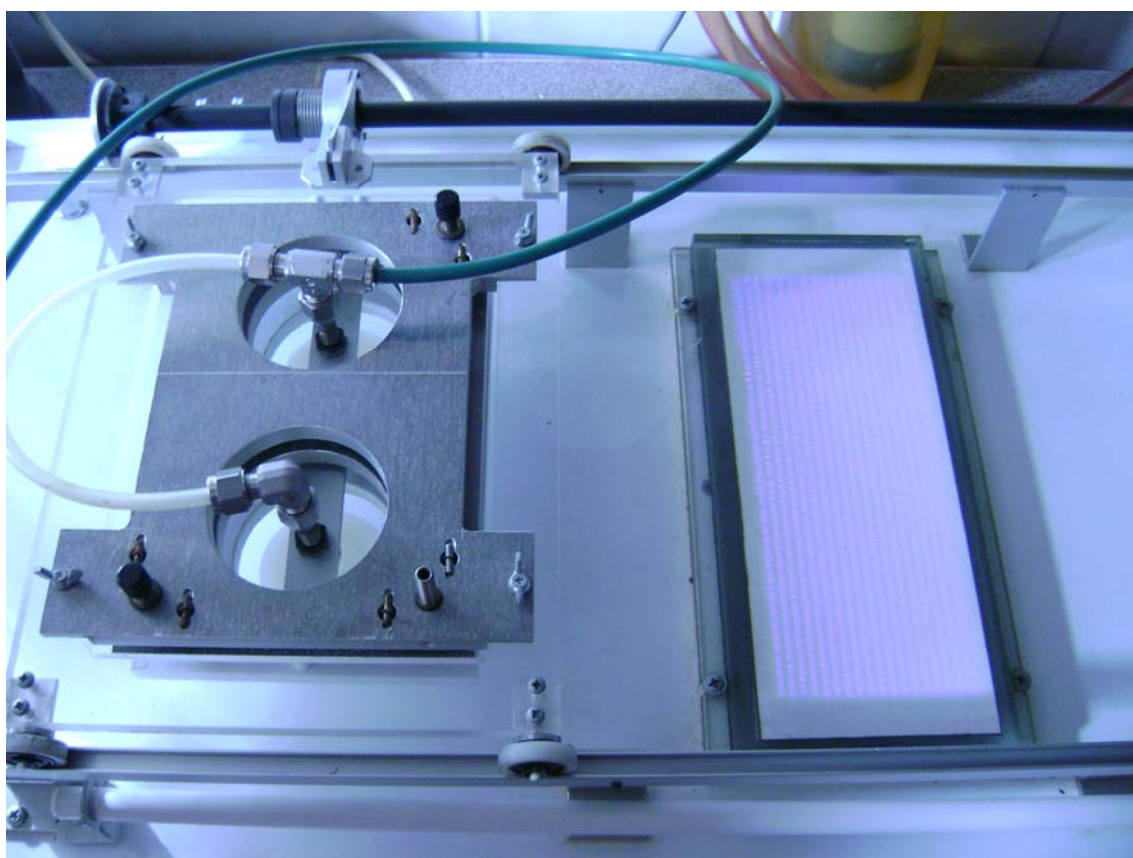
### 3.4 Modifikace povrchu plazmou

#### 3.4.1 Popis reaktoru DCSBD A4-LIN

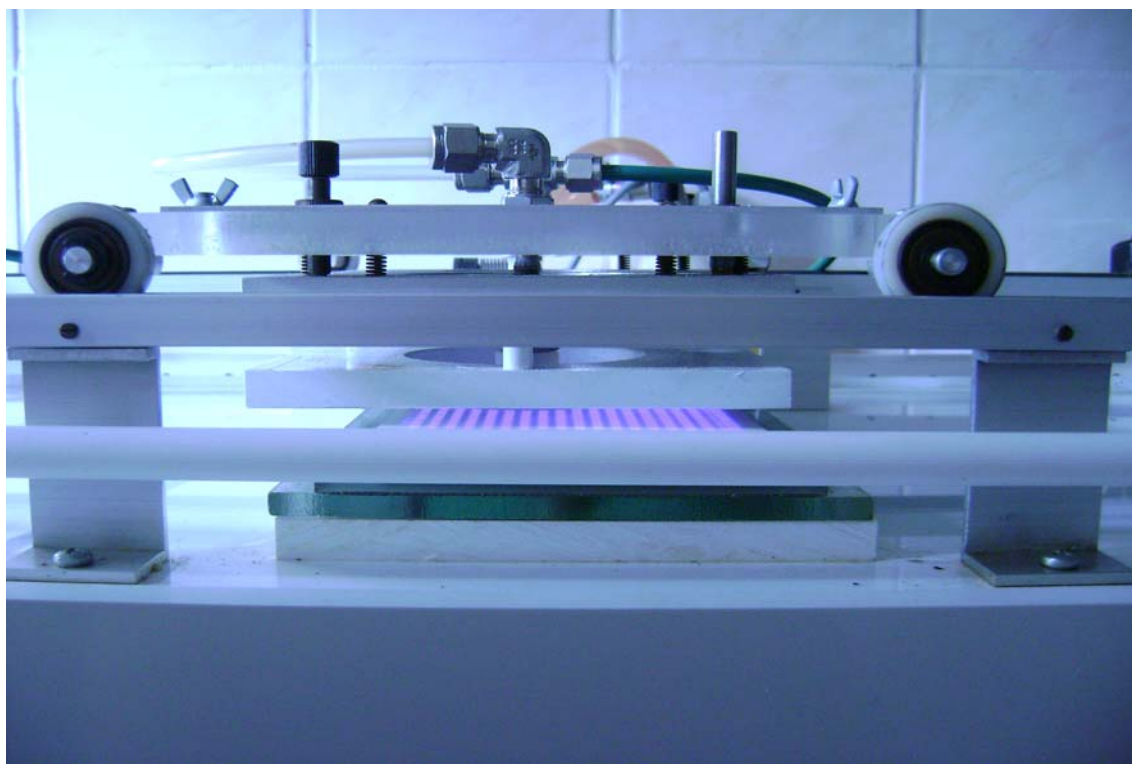
Jedná se o plazmochemický reaktor DCSBD (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) s lineárním posunem při výkonu 300 W využívající střídavé napětí. Je určen k opracování rovinných materiálů do velikosti A4 plazmatem za atmosférického tlaku v různých pracovních plynech. Reaktor má koplanární uspořádání tzn., že elektrody se nacházejí v jedné rovině a plazma vzniká v tenké vrstvě nad dielektrikem. Vozík přejíždí nad elektrodou ve volené vzdálenosti a volenou rychlostí. Doba expozice může být individuální podle druhu materiálu. Protože pracovním plynem v našem případě je vzduch, dochází ke vzniku škodlivého ozónu a je nutné prostor nad reaktorem intenzivně odvětrávat.



**Obr. 40:** *Plazmochemický reaktor-vypnutý*



**Obr. 41:** *Plazmochemický reaktor-zapnutý*



**Obr. 42:** *Plazmochemický reaktor-zapnutý*

### 3.4.2 Pracovní atmosféra

Pracovní atmosférou tohoto reaktoru byl vzduch. Běžné složení vzduchu v nižších vrstvách popisuje následující tabulka. Je to homogenní směs těchto plynů:

**Tab. 4:** *Běžné složení vzduchu*

plyn	Objem %	Hmotnost %
<b>dusík</b>	78,09	75,51
<b>kyslík</b>	20,95	23,16
<b>argon</b>	0,93	1,28
<b>oxid uhličitý</b>	0,036	0,05
<b>neon</b>	0,0018	0,0012
<b>helium</b>	0,000524	0,000072
<b>metan</b>	0,0002	0,0001
<b>krypton</b>	0,000114	0,0003
<b>vodík</b>	0,00005	0,000001
<b>xenon</b>	0,0000087	0,00004

Vzduch obsahuje ještě další stopy znečištění jako je prach, popílek, pyl, proměnlivý podíl vodních par atd.

Ve vzduchové pracovní atmosféře vzniká mnoho aktivních částic jako  $O_3$ , ionty ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $N_2^+$ ),  $NO_x$ , volné radikály, reaktivní atomy (H, O, N) a další.

### 3.4.3 Postup

Vzorky byly upevněny na tvrdou umělohmotnou desku a po okrajích přilepeny oboustrannou lepicí páskou. Umělohmotná deska se vzorky byla kompresorem přisáta pomocí přísavek na vozík. Spustili jsme reaktor a nechali vozík přejet určenou rychlostí a vzdáleností od reaktoru. Doba expozice je v našem případě 20 sekund. Textilie i fólie byly modifikovány plazmatem z obou stran. Teprve pak byly vzorky nastříhány na požadovanou hmotnost 0,3 gramu. Následovalo klocování  $TiO_2$  způsobem, popsaným v kapitole 3.3.2.

## 3.5 Metody detekce $TiO_2$

### 3.5.1 UV absorpce

Textilní materiály a fólie byly měřeny na odraz UV záření spektrofotometrem UV-Cintra 202 od firmy GBC, pomocí Integrační koule ISA (Integrating Sphere Accessory).

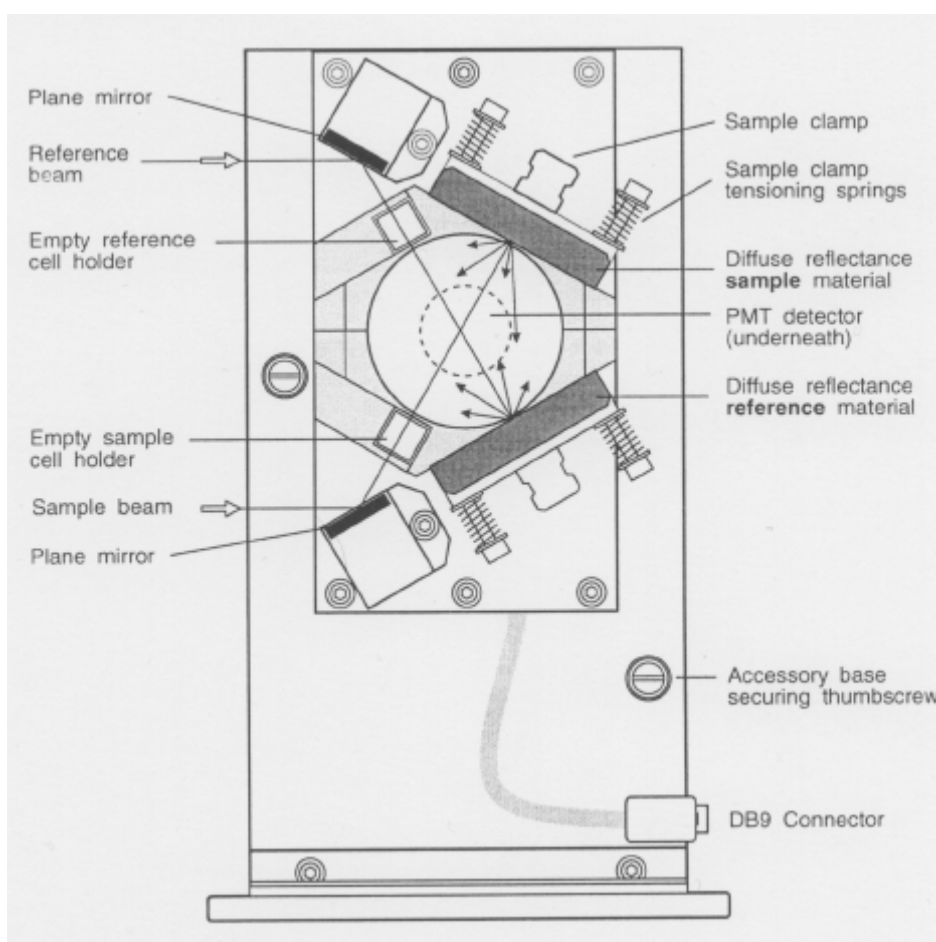
#### UV-VIS spektrometr Cintra 202

Cintra 202 je skenující, dvoupaprskový, plně automatický UV-VIS spektrometr ovládaný prostřednictvím externího počítače. Dvoupaprskový spektrometr je vybavený Czerny-Turner monochromátorem s holografickou mřížkou, pevnou šířkou štěrbin (1.5 nm) a Si fotodiodovým detektorem. Zdrojem záření je deutériová lampa (pro UV oblast) a halogenová wolframová lampa (pro VIS oblast), zdroj záření lze automaticky měnit v uživatelem definované oblasti. [57]



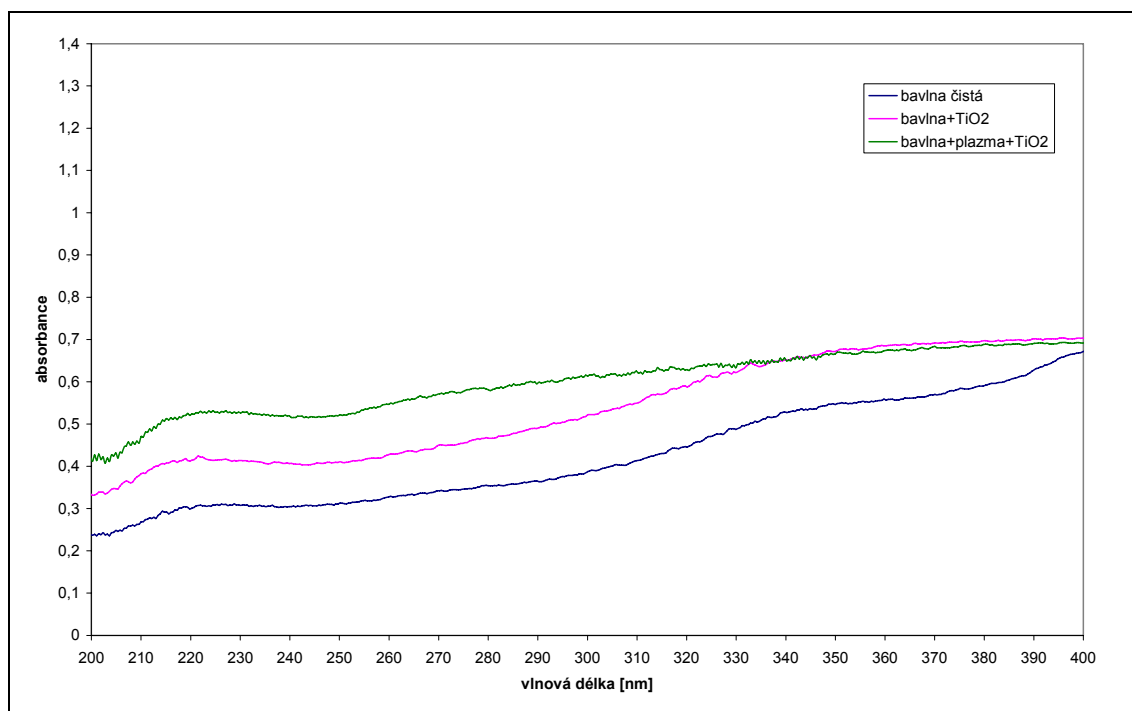
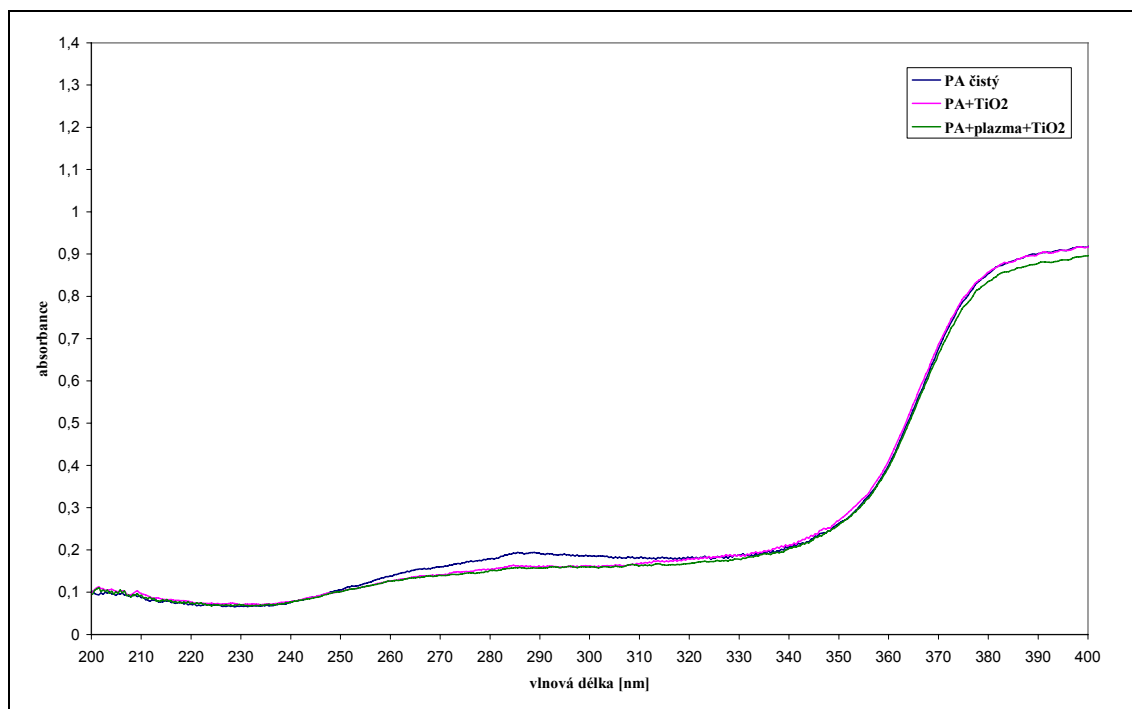


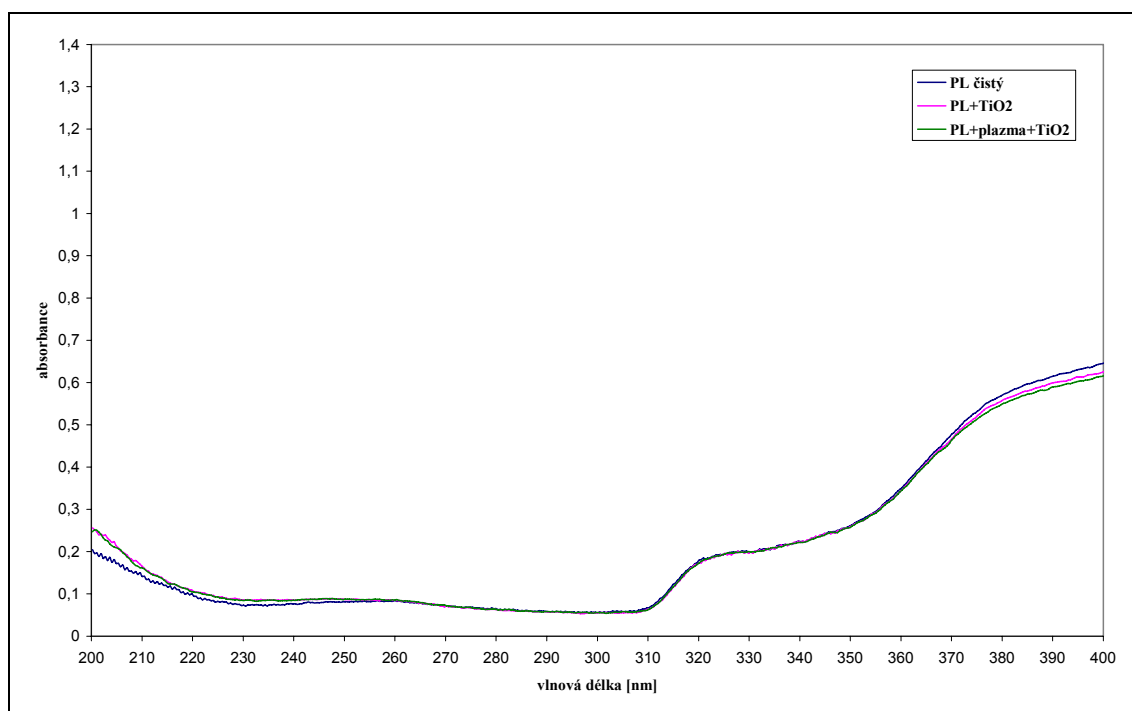
**Obr. 43:** UV-VIS spektrometr Cintra 202



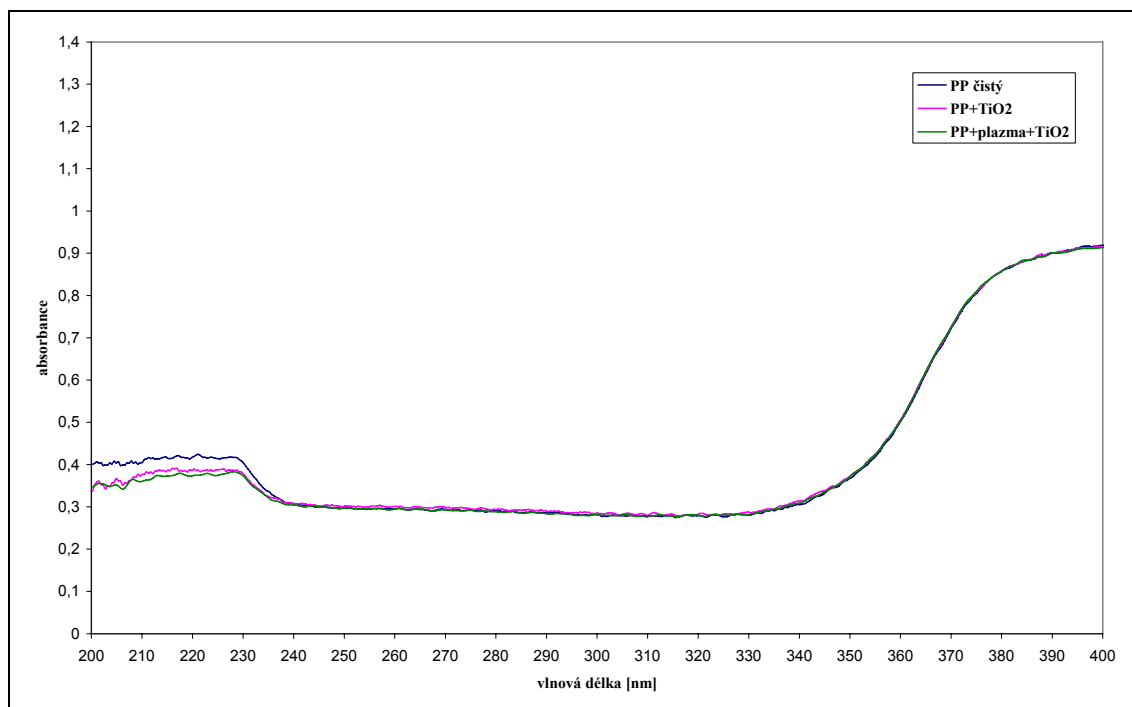
**Obr. 44:** Schéma měření UV absorpce odraznou technikou pomocí integrační koule (ISA)



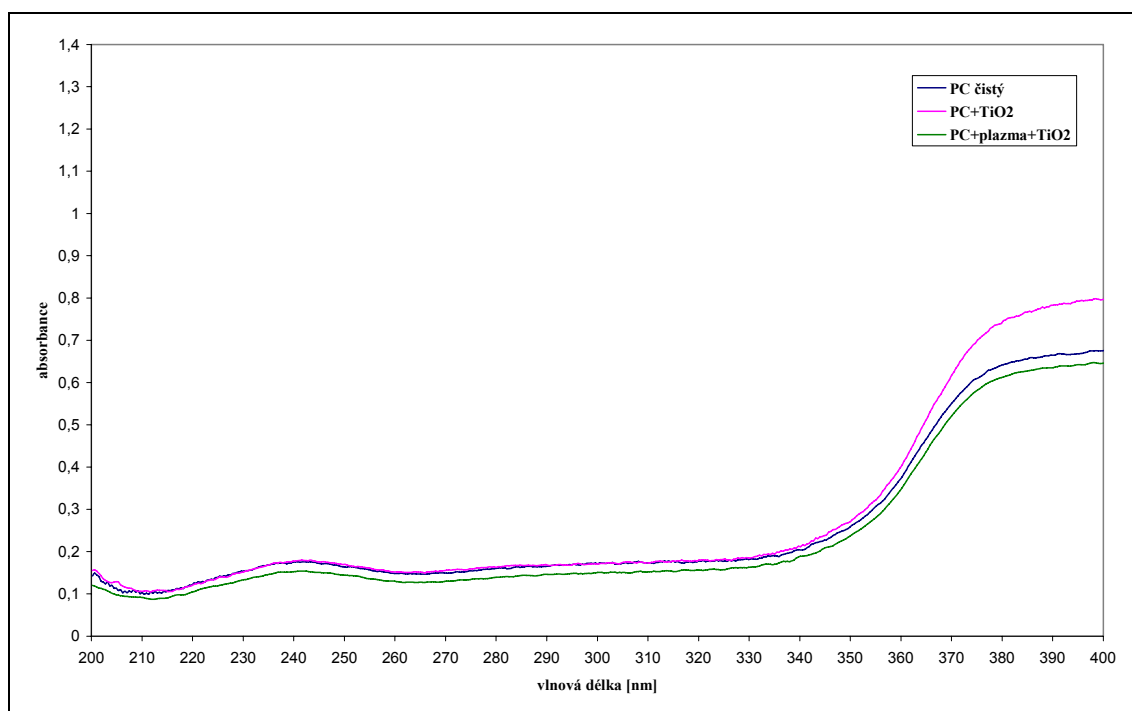
**UV spektra substrátů****Obr. 45:** Absorbance bavlny v UV spektru světla**Obr. 46:** Absorbance PA textilie v UV spektru světla



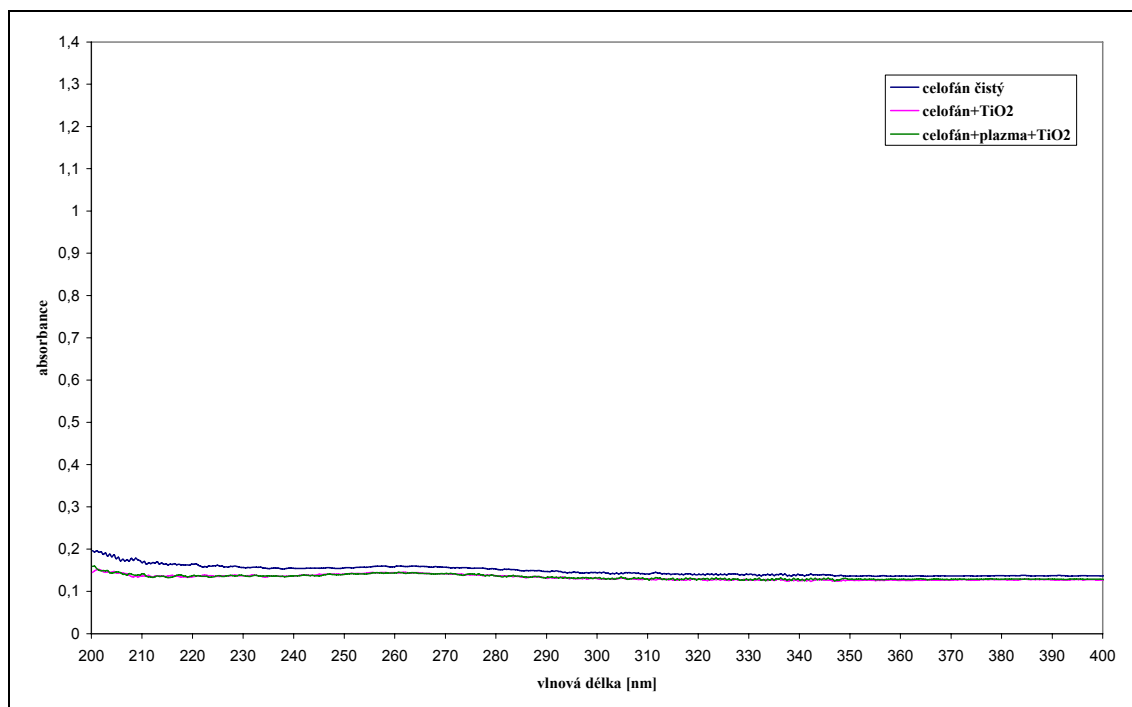
**Obr. 47:** Absorbance PL textilie v UV spektru světla



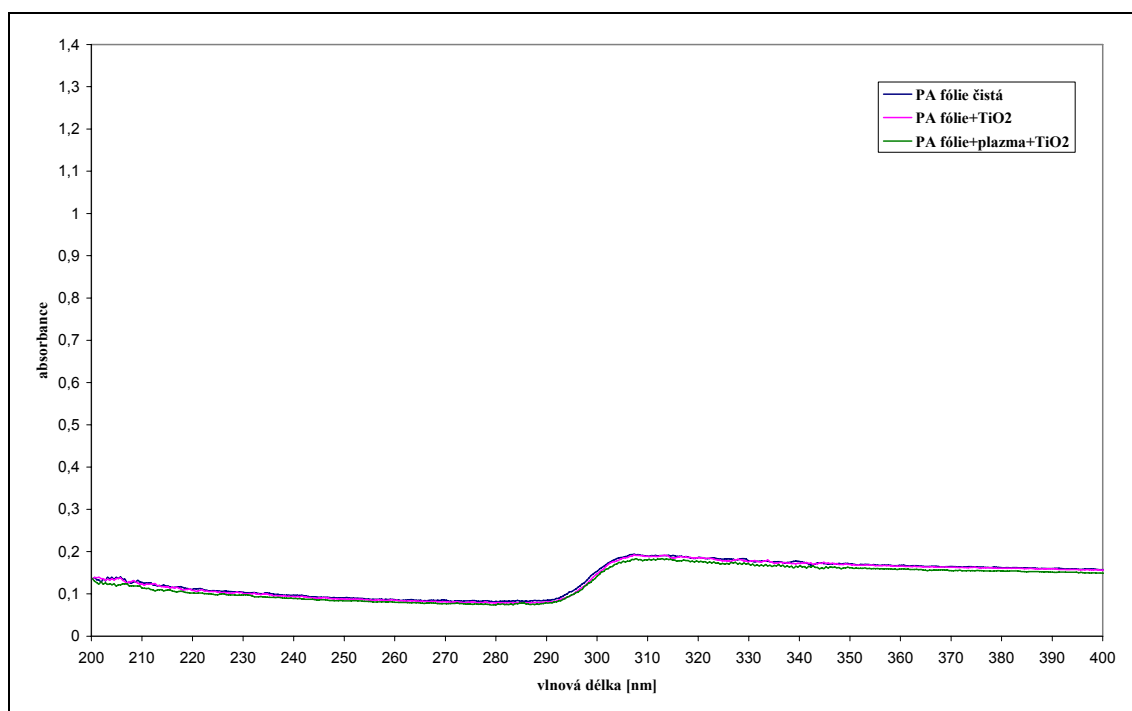
**Obr. 48:** Absorbance PP textilie v UV spektru světla



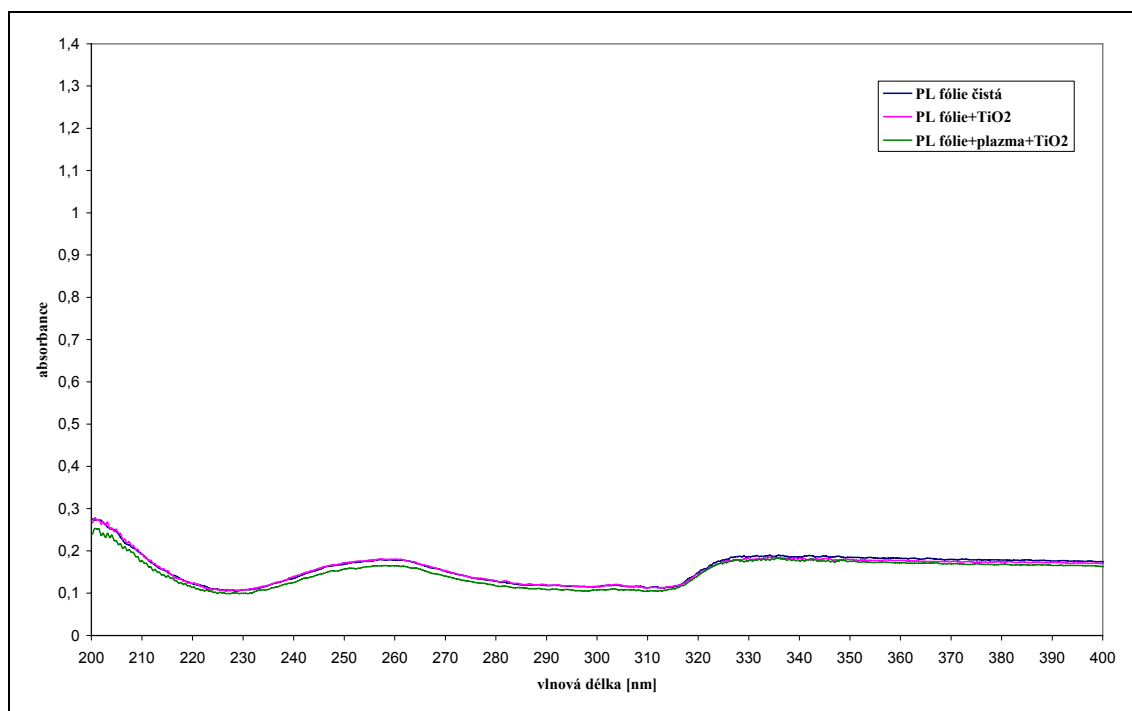
**Obr. 49:** Absorbance PC textilie v UV spektru světla



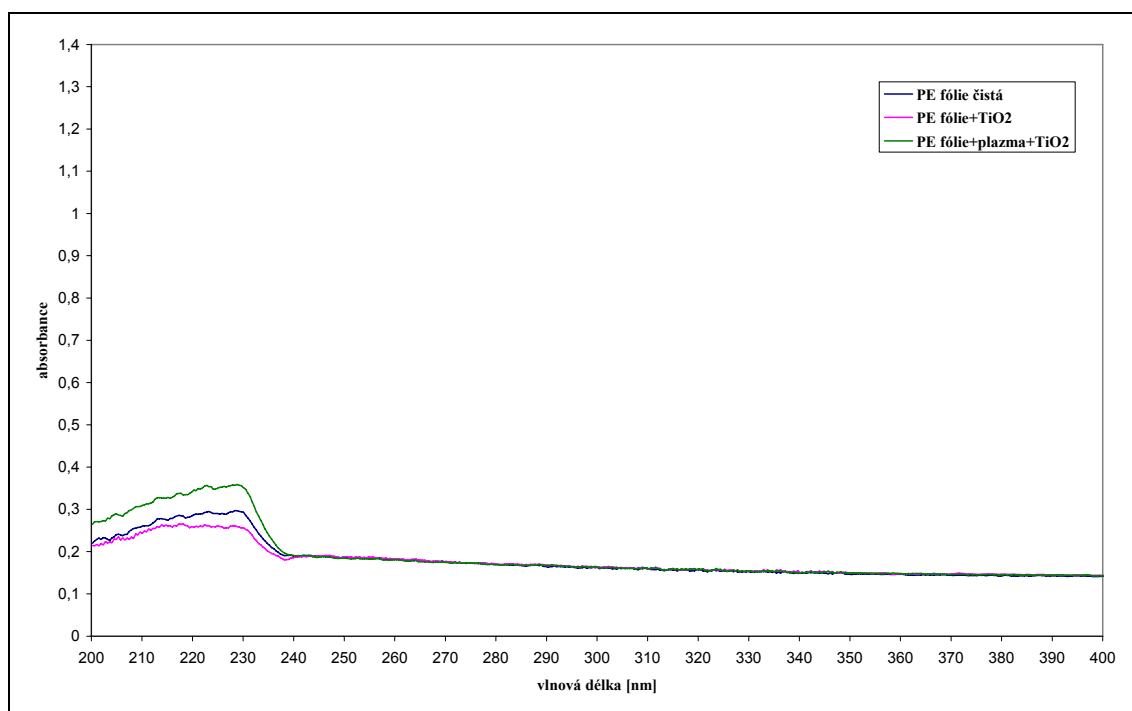
**Obr. 50:** Absorbance celofánu v UV spektru světla



**Obr. 51:** Absorbance PA fólie v UV spektru světla



**Obr. 52:** Absorbance PL fólie v UV spektru světla



**Obr. 53:** Absorbance PE fólie v UV spektru světla

### **Závěr:**

Odchytky UV spekter u syntetických materiálů čistých, materiálů s  $\text{TiO}_2$  a plazmou modifikovaných s  $\text{TiO}_2$  jsou minimální a pohybují se v oblasti šumu (chyby). Touto metodou nelze zjistit množství  $\text{TiO}_2$  na syntetických substrátech. Syntetické substráty jsou matované titanem a proto už i čisté materiály jsou velkými absorbenty UV záření.

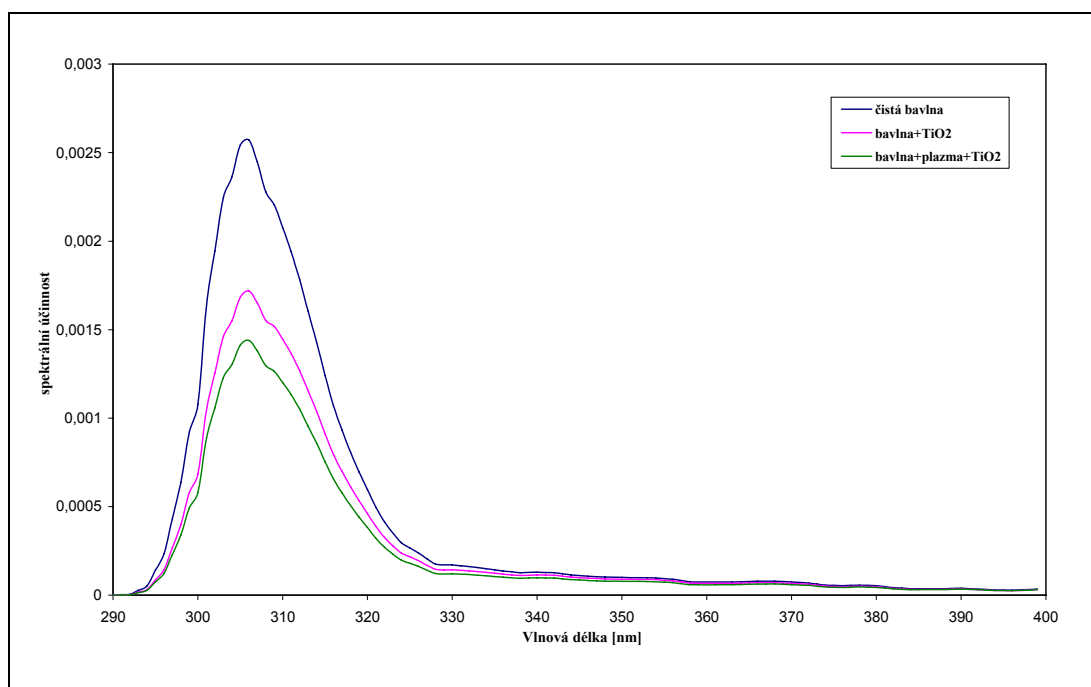
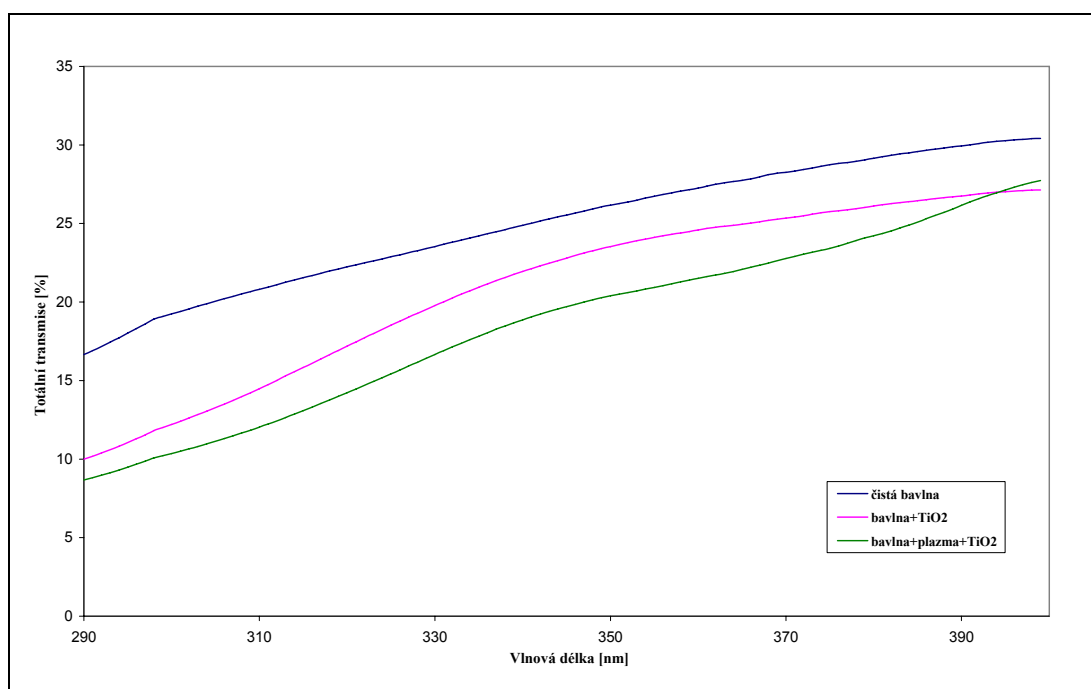
U bavlny jsou rozdíly UV spekter viditelné. Materiál s  $\text{TiO}_2$  absorbuje více záření a to v celé šířce UV spektra. Bavlna modifikovaná plazmou s nánosem  $\text{TiO}_2$  absorbuje v oblasti 200 – 330 nm nejvíce UV záření.

### 3.5.2 UPF (Ultraviolet Protection Factor)

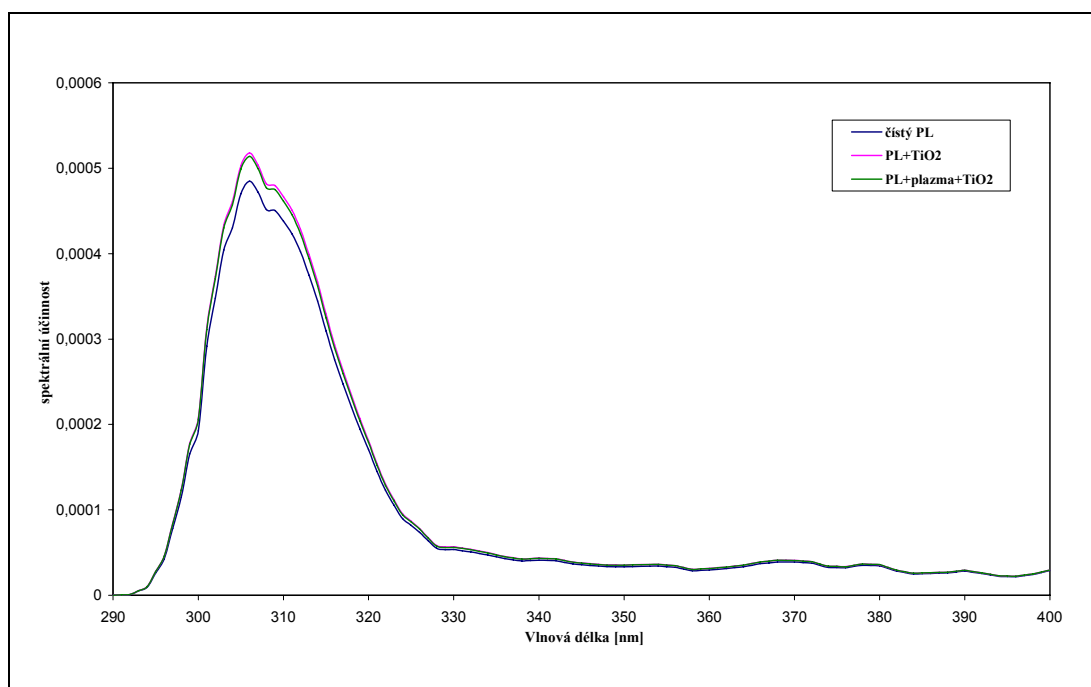
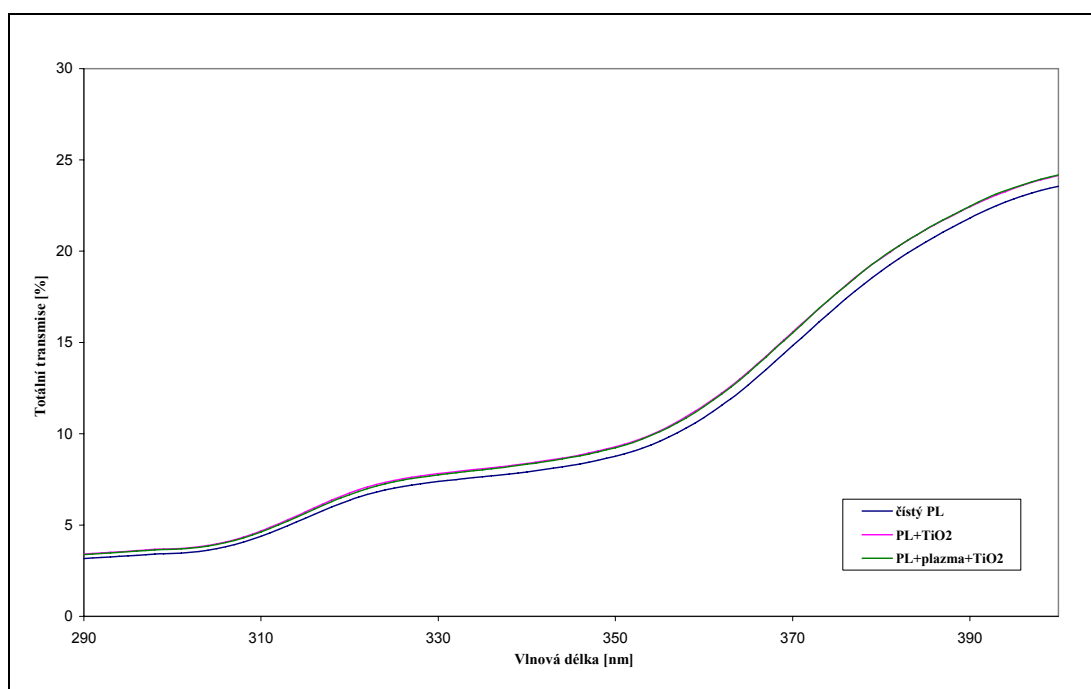
UPF byl měřen na spektrofotometru UV 3101 PC Shimazu. Tento spektrofotometr umožňuje kontinuální měření spektrálních dat v UV-VIS-NIR (Ultra-Violet, VISible, Near InfraRed).



**Obr. 54:** *UV 3101 PC Shimazu*

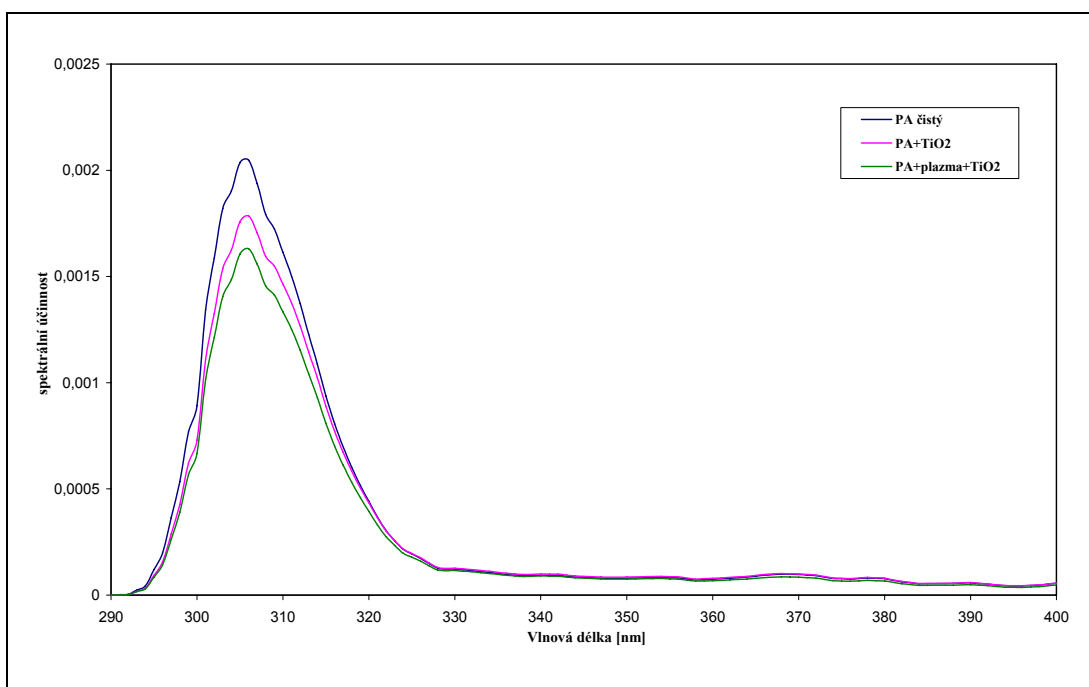
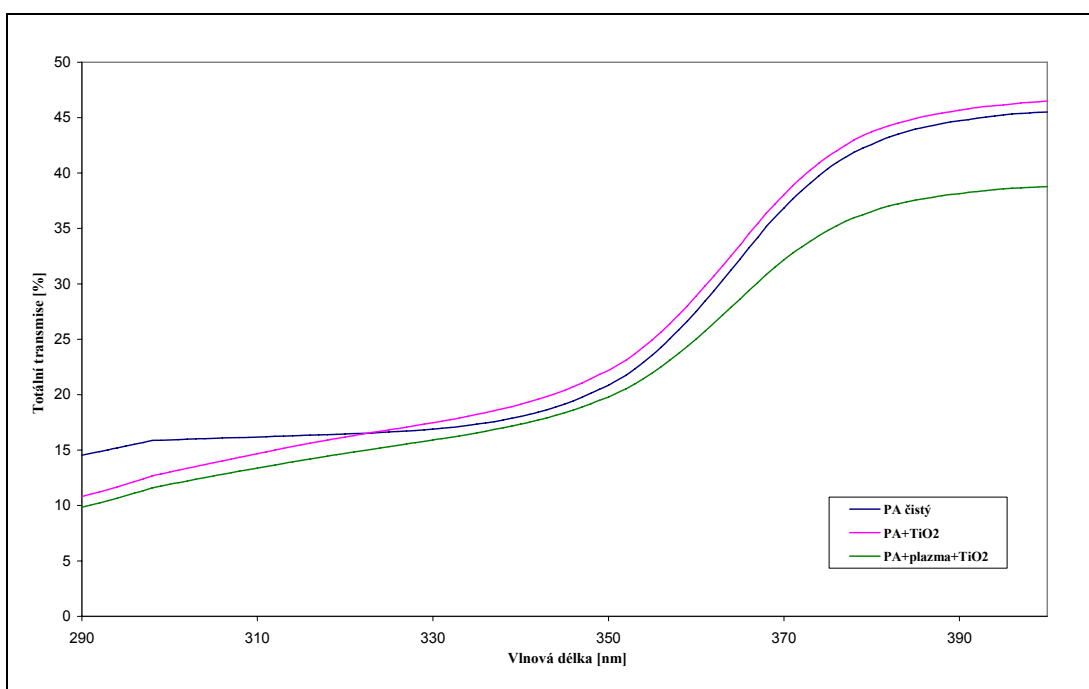
**Bavlna****Obr. 55:** *Spektrální účinnost bavlny na vlnové délce***Obr. 56:** *Totální transmise UV záření na bavlně***Tab. 5:** *Výsledky UPF na bavlně*

Bavlna	UPF
bavlna čistá	4,76
bavlna+TiO <sub>2</sub>	6,62
bavlna+plazma+TiO <sub>2</sub>	7,86

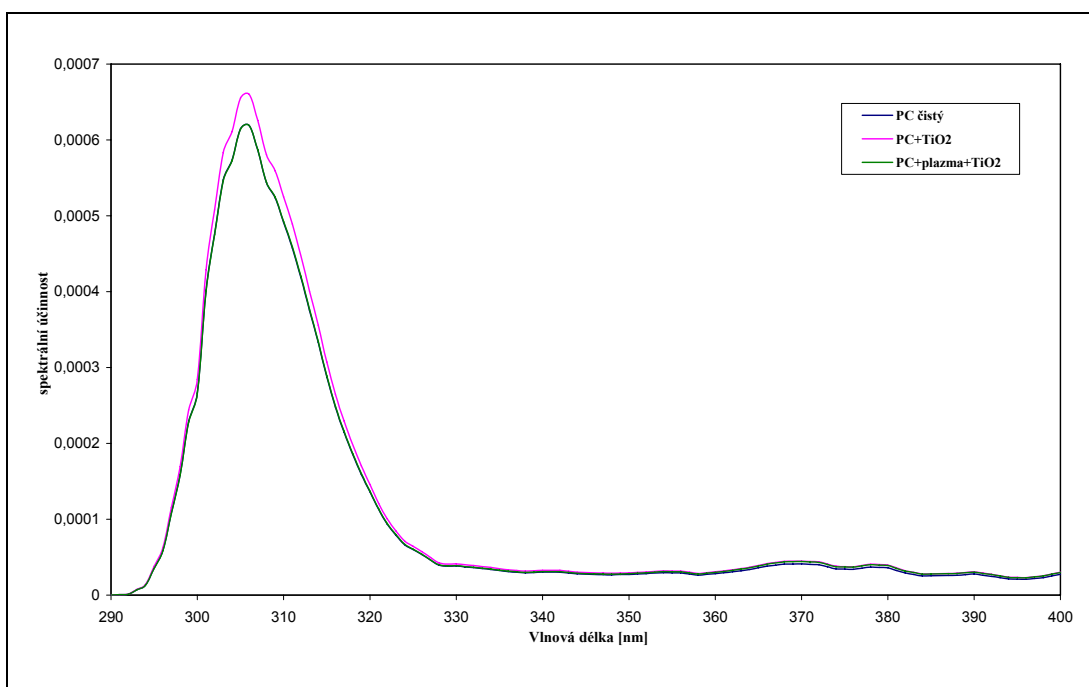
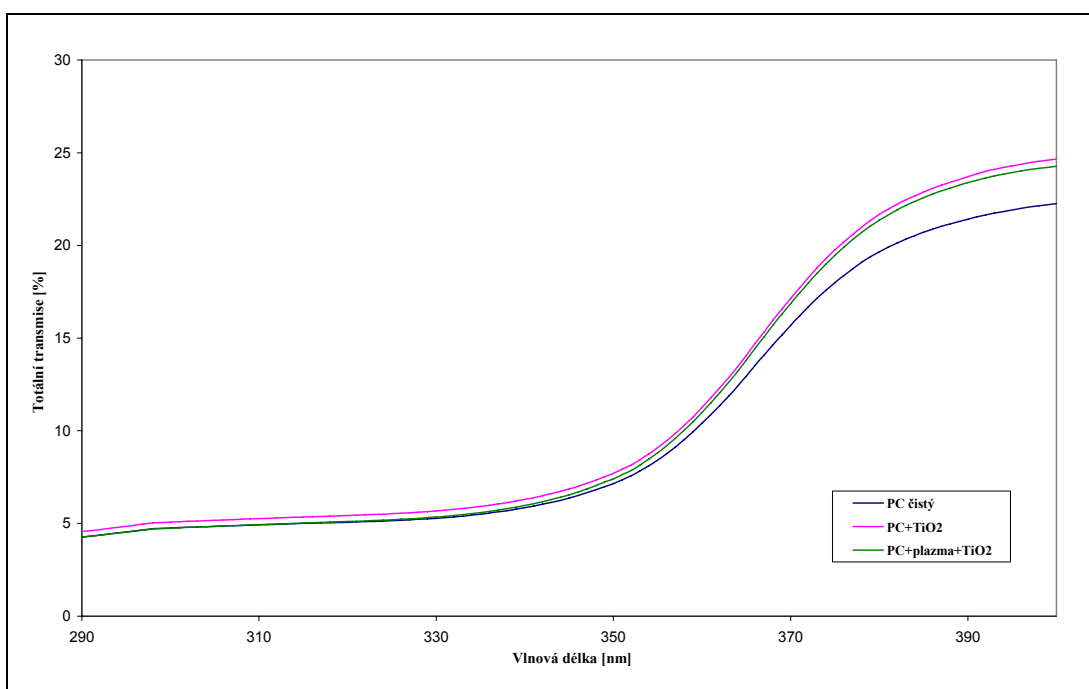
**PL textilie****Obr. 57:** *Spektrální účinnost PL textilie na vlnové délce***Obr. 58:** *Totální transmise UV záření na PL textili***Tab. 6:** *Výsledky UPF na PL textili*

PL textilie	UPF
PL čistý	19,83
PL+TiO <sub>2</sub>	18,65
PL+plazma+TiO <sub>2</sub>	18,81

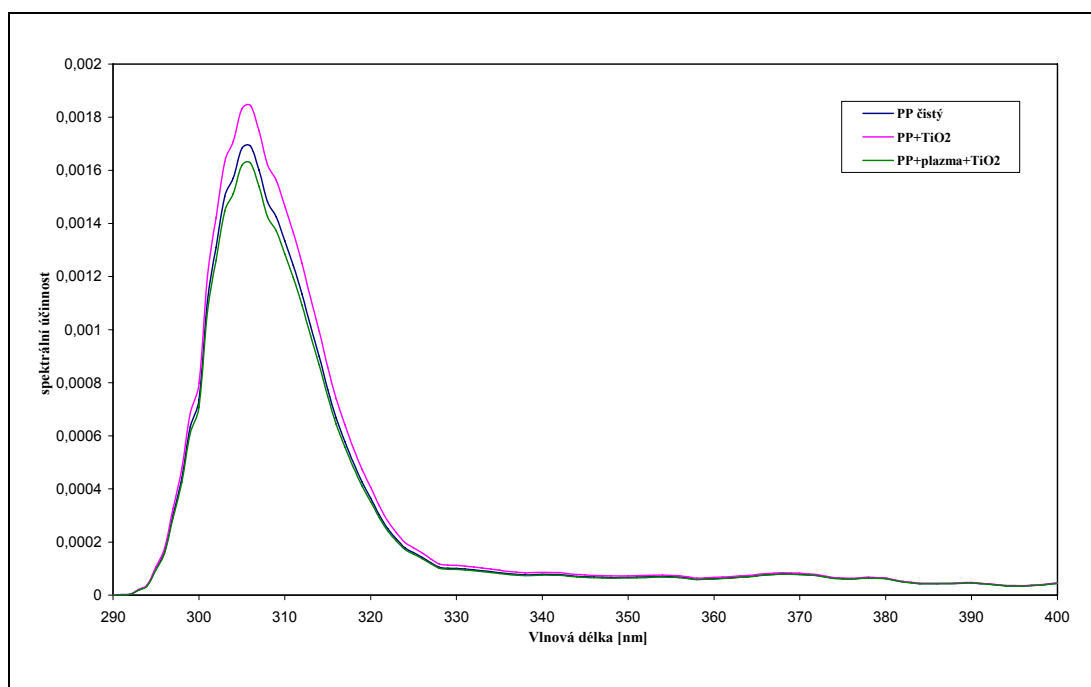
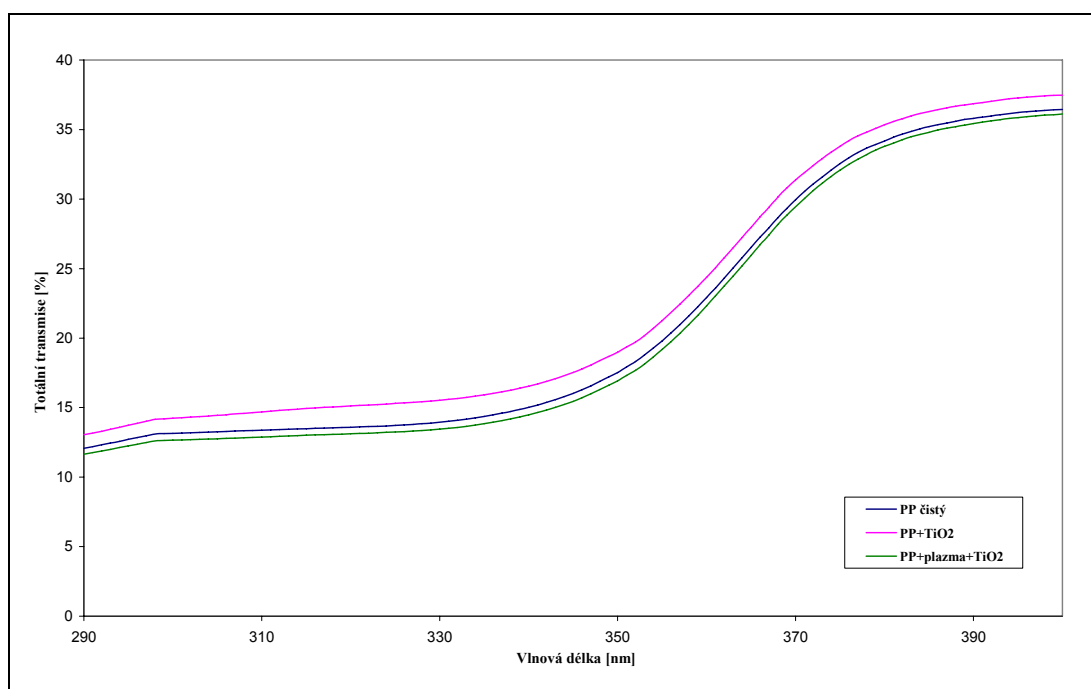


**PA textilie****Obr. 59:** *Spektrální účinnost PA textilie na vlnové délce***Obr. 60:** *Totální transmise UV záření na PA textili***Tab. 7:** *Výsledky UPF na PA textili*

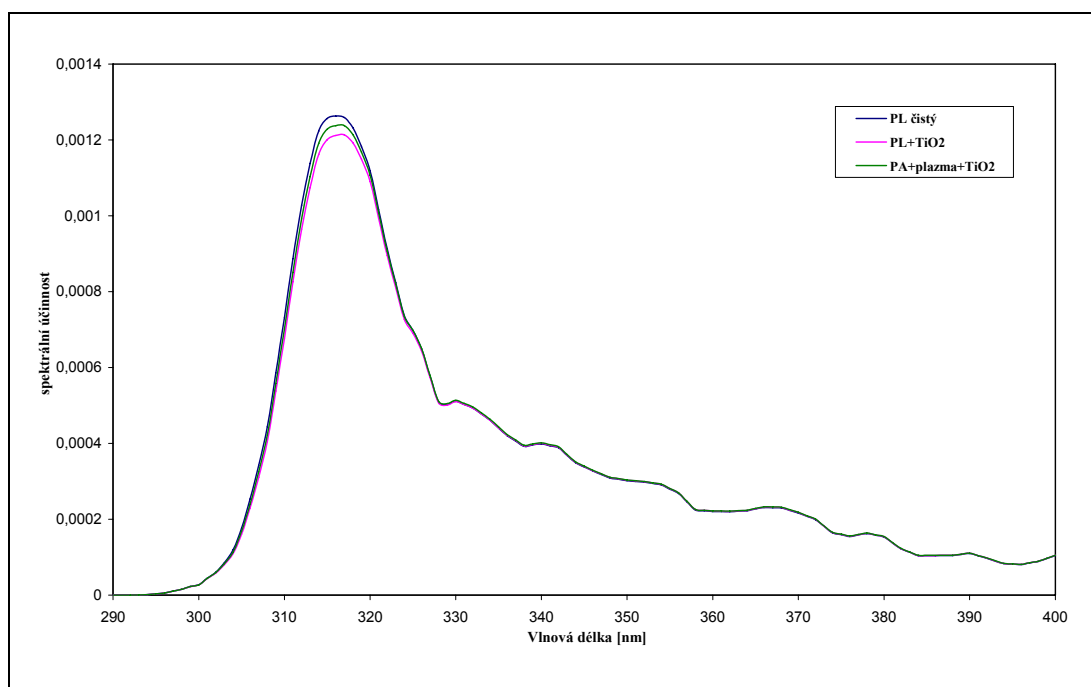
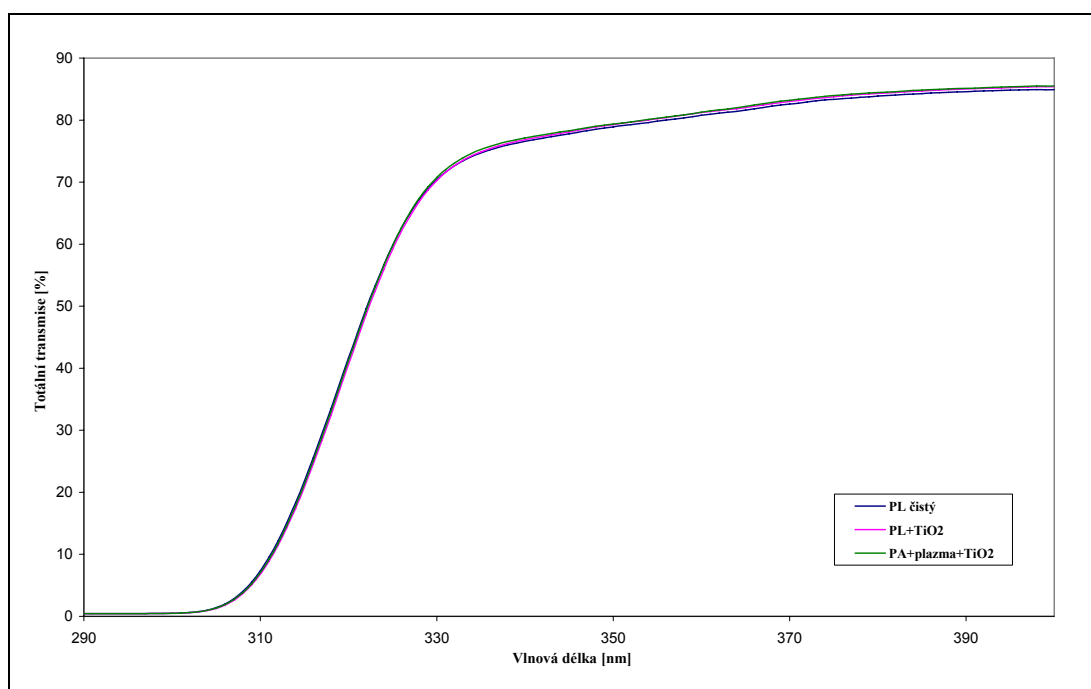
PA textilie	UPF
PA čistý	5,85
PA+TiO <sub>2</sub>	6,4
PA+plazma+TiO <sub>2</sub>	7,07

**PC textilie****Obr. 61:** *Spektrální účinnost PC textilie na vlnové délce***Obr. 62:** *Totální transmise UV záření na PC textili***Tab. 8:** *Výsledky UPF na PC textili*

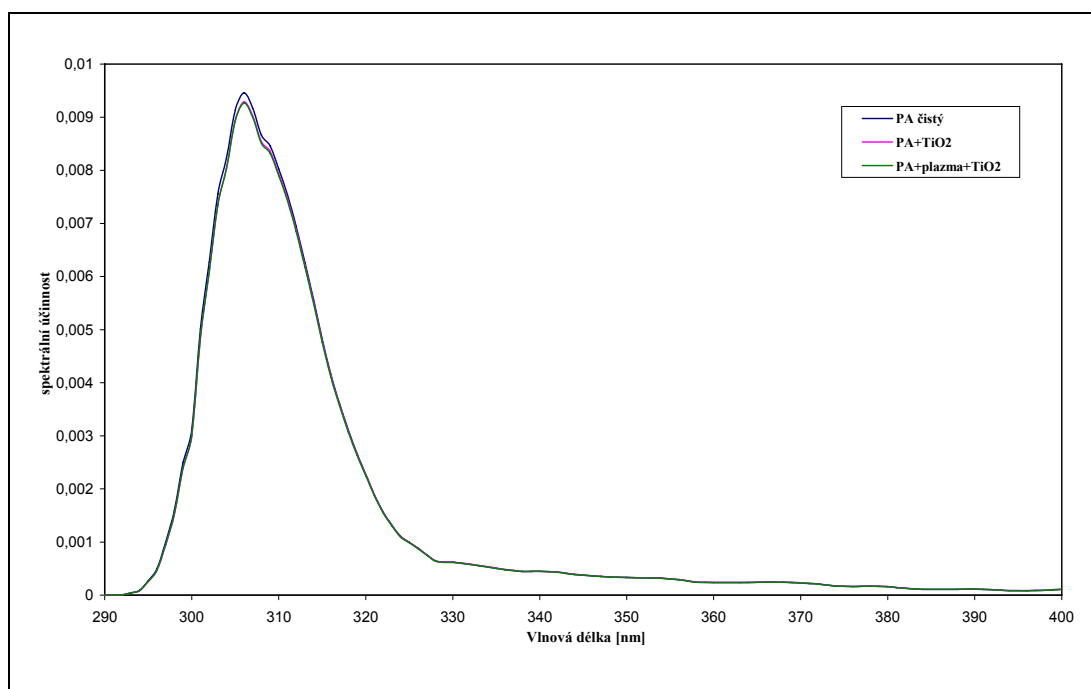
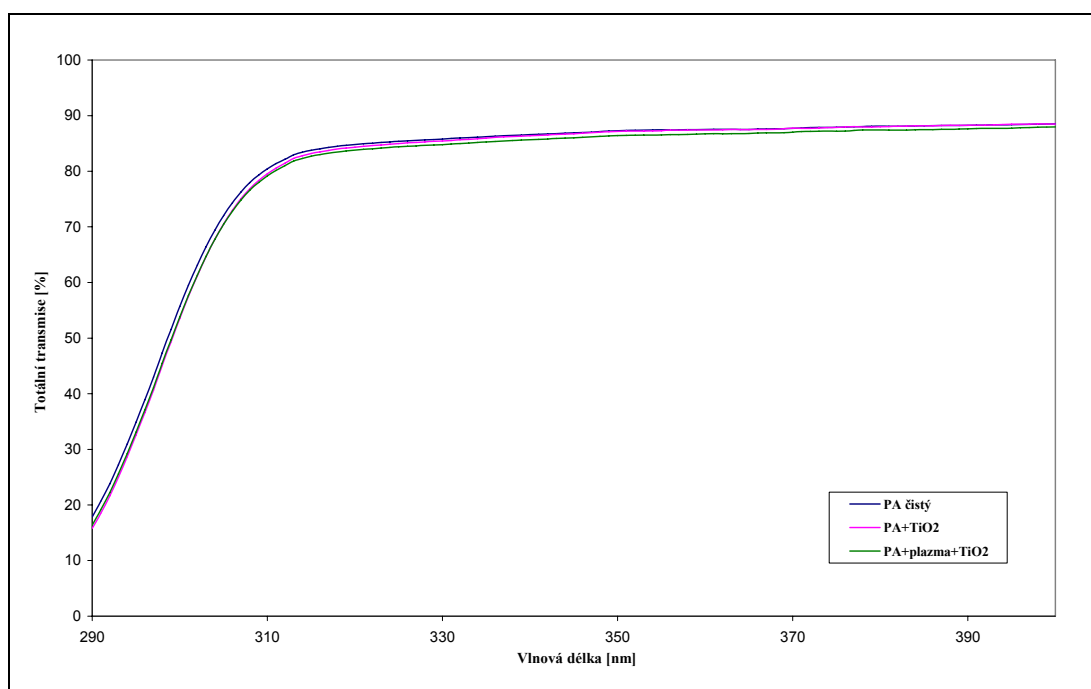
PC textilie	UPF
PC čistý	18,5
PC+TiO <sub>2</sub>	17,26
PC+plazma+TiO <sub>2</sub>	18,28

**PP textilie****Obr. 63:** *Spektrální účinnost PP textilie na vlnové délce***Obr. 64:** *Totální transmise UV záření na PP textili***Tab. 9:** *Výsledky UPF na PP textili*

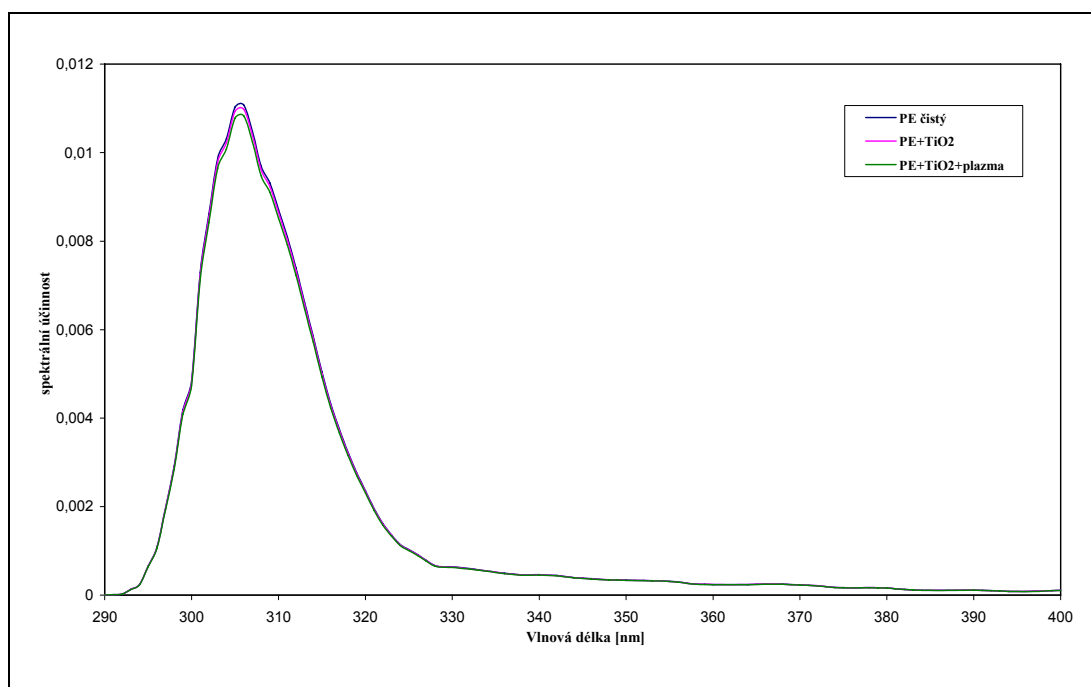
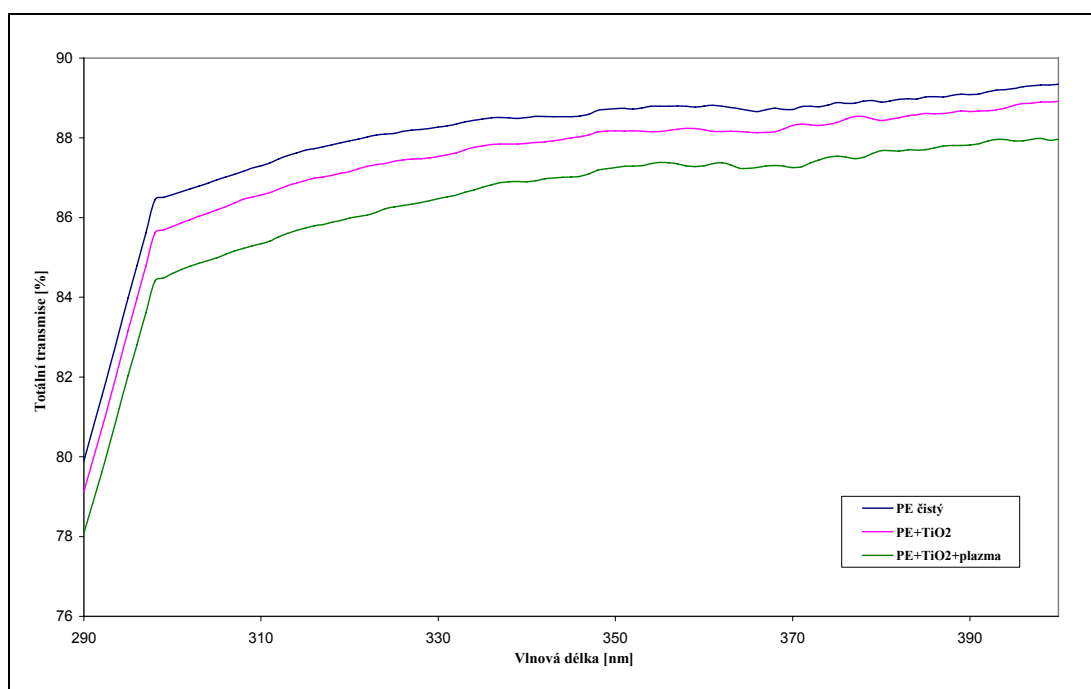
PP textilie	UPF
PP čistý	7,08
PP+TiO <sub>2</sub>	6,49
PP+plazma+TiO <sub>2</sub>	7,34

**PL fólie****Obr. 65:** *Spektrální účinnost PL fólie na vlnové délce***Obr. 66:** *Totální transmise UV záření na PL fólii***Tab. 10:** *Výsledky UPF na PL textilií*

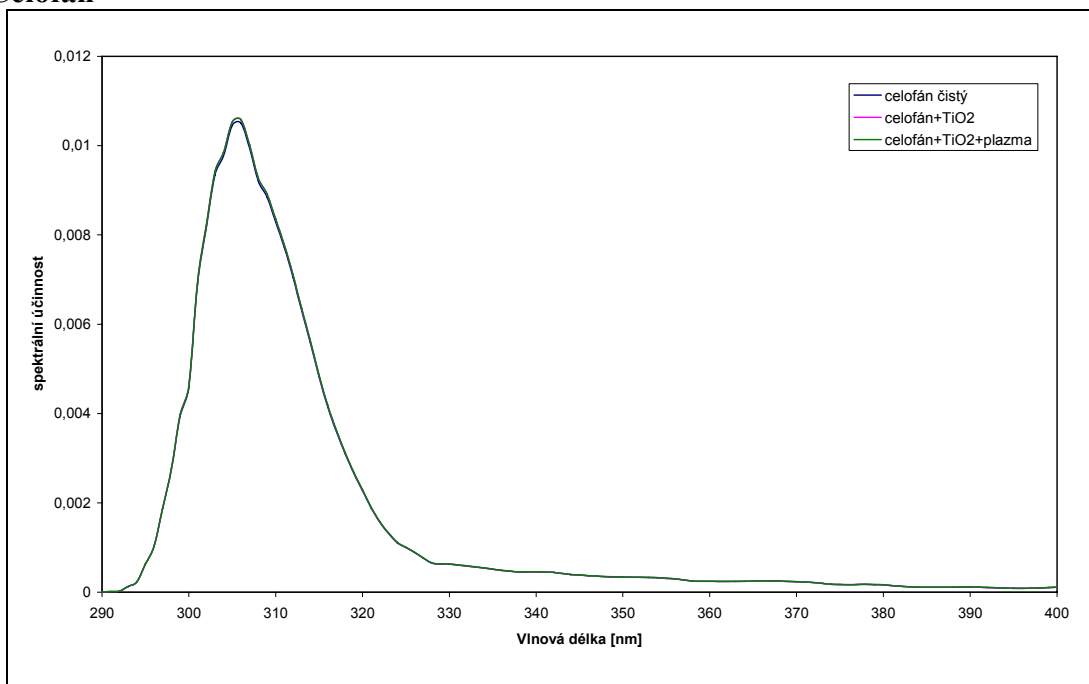
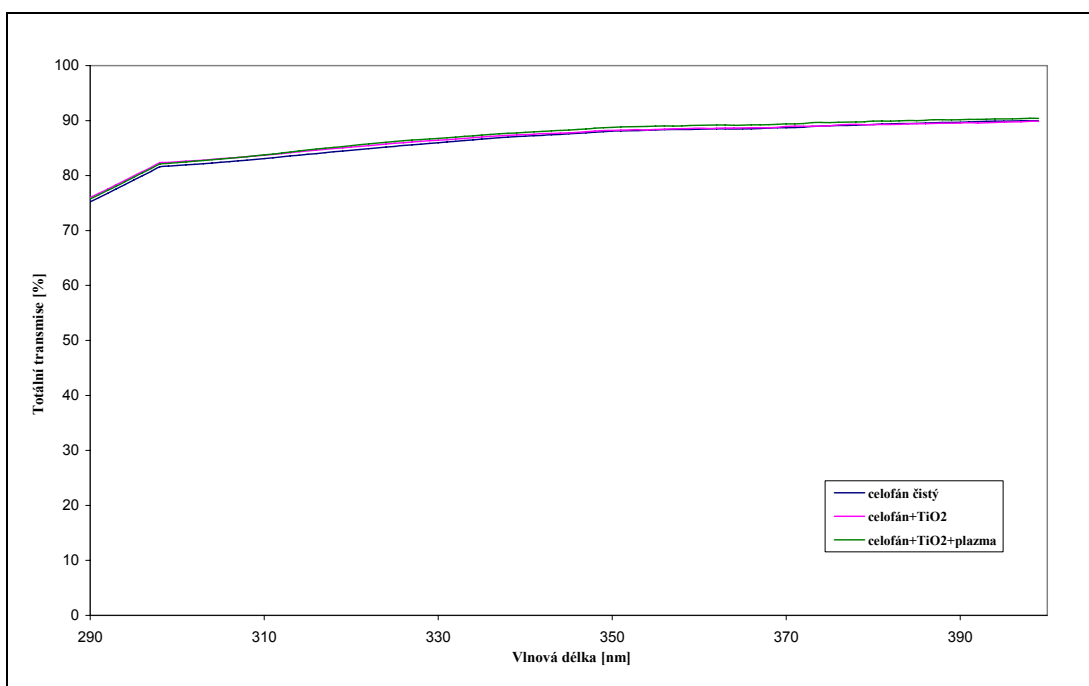
PL fólie	UPF
PL čistý	5,78
PL+TiO <sub>2</sub>	5,9
PL+plazma+TiO <sub>2</sub>	5,83

**PA fólie****Obr. 67:** *Spektrální účinnost PA fólie na vlnové délce***Obr. 68:** *Totální transmise UV záření na PA fólii***Tab. 11:** *Výsledky UPF na PA textilií*

PA fólie	UPF
PA čistý	1,33
PA+TiO <sub>2</sub>	1,35
PA+plazma+TiO <sub>2</sub>	1,35

**PE fólie****Obr. 69:** *Spektrální účinnost PE fólie na vlnové délce***Obr. 70:** *Totální transmise UV záření na PE fólii***Tab. 12:** *Výsledky UPF na PE textilií*

PE fólie	UPF
PE čistý	1,15
PE+TiO <sub>2</sub>	1,16
PE+plazma+TiO <sub>2</sub>	1,17

**Celofán****Obr. 71:** *Spektrální účinnost celofánu na vlnové délce***Obr. 72:** *Totální transmise UV záření na celofánu***Tab. 13:** *Výsledky UPF na celofánu*

Celofán	UPF
Celofán čistý	1,2
Celofán+TiO <sub>2</sub>	1,19
Celofán+plazma+TiO <sub>2</sub>	1,19

**Závěr:**

Nejlepšího výsledku dosáhla bavlna, u které je vidět u plazmou modifikovaného substrátu mnohem větší absorpce UV záření (menší transmise) než u vzorku jen s  $\text{TiO}_2$ . Stejný účinek lze pozorovat na PA textilií a PE fólii s menšími rozdíly. Další syntetické materiály a fólie mají jen velmi malé rozdíly.

**3.5.3 Elektronová mikroskopie**

REM – Rastrovací environmentální elektronový mikroskop AQUASEM a systém pro akvizici a předzpracování obrazu Tescan TS 1103, firmy Tescan s.r.o., Brno  
Bohužel z důvodu dlouhodobé poruchy elektronového mikroskopu nebylo možno dodat výsledky této metody.

**3.5.4 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)****Příprava vzorků:**

Vzorky byly připraveny klocováním na bavlněný materiál. Klocovací lázeň byla pro každý vzorek o jiné koncentraci podle tabulky. Do lázně roztoku  $\text{TiO}_2$  v Petriho misce byl přidán vzorek, který byl klocován 10 minut. Po minutě byl vzorek otočen. Po naklocování následovalo odměčknutí na laboratorním fuláru. Nastavení rychlosti fuláru 2 m/s a přítlak válců 3 atmosféry. Vzorky byly následně zasušeny v sušičce o teplotě  $90^\circ\text{C}$ . Tímto způsobem bylo připraveno 10 vzorků na bavlnu o různých koncentracích, které byly poslány do Zkušební laboratoře textilního zušlechťování – INOTEX ve Dvoře Králové nad Labem. Zde byly vzorky rozloženy v mikrovlnném záření a metodou AAS bylo změřeno množství titanu ve vzorcích. Výsledek metody AAS je uveden v následující tabulce.



**Tab. 14:** *Výsledek metody AAS*

<b>Vzorek</b>	<b>Koncentrace roztoku TiO<sub>2</sub> [ml/l]</b>	<b>Výsledek metody AAS [ppm]</b>
<b>vzorek č. 1</b>	0	<70
<b>vzorek č. 2</b>	0,1	<70
<b>vzorek č. 3</b>	0,5	<70
<b>vzorek č. 4</b>	1	<70
<b>vzorek č. 5</b>	5	<70
<b>vzorek č. 6</b>	10	70
<b>vzorek č. 7</b>	20	134
<b>vzorek č. 8</b>	50	310
<b>vzorek č. 9</b>	100	644
<b>vzorek č. 10</b>	200	1105

### 3.5.5 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

#### 3.5.5.1 LEA-S500

Měření bylo provedeno na přístroji Laser Elemental Analyzer LEA-S500. LEA-S500 je laserový optický emisní spektrometr. Využívá moderní nanosekundový dvoupulzní Nd:YAG laser, speciálně zkonstruovaný pro tuto aplikaci a optický systém pro simultánní záznam spekter s velmi vysokou citlivostí. Tento spektrometr umožňuje provádět přímou analýzu pevných vzorků (kovů i nekovů, skel, keramiky, plastů, lisovaných tablet, atd.) bez jejich úpravy, případně pouze s minimální úpravou.

Spektrometr umožňuje provádět jak „bulk“ analýzu (spot 1.7 mm), tak i lokální analýzu (minimální velikost spotu je 30 µm) nebo prvkový „mapping“. Zajímavá je i schopnost analýzy tenkých vrstev, případně jejich hloubkové profilování. LEA-S500 používá software ATILLA2 application (V2.8). [58]



Obr. 73: Laser Elemental Analyzer LEA-S500 []

**ATILLA2 - running in ADVANCED mode**

Databases Tools Analyze

Area scan

Programs Hardware Spectra Calibration Samples Event log Video Analysis

Region parameters Current device state Global parameters

**Detector**

Name	Value
Scan array	1
As active graph	YES
Accumul. type	Aver
Accumul. count	8
Counter limit	1
Make blank flashes	NO
Blank flashes count	5
Backgr. subtr.	YES
Store series, mkm	NO
Update view each scan?	NO

**Vacuum**

Name	Value
Leak	500
Auto Vacuum	NO
Auto clean	NO
Pump time, msec	3000

**Spectrometer**

Name	Value
Wavelength, nm	336
Slit width, mkm	35
Turning slit	4.6
Turn. slit mode	Auto
Filter	1: 0...380
Use WL correction?	YES
Auto WL correction	YES
Telescope, mkm	500
Light	255

**Laser**

Name	Value
Lamp energy, J	20
Q-SW1 delay, mks	140
Q-SW2 delay, mks	147
Single channel	2-impulse

Copy Paste Apply

Obr. 74: Nastavení parametrů LIBS

### 3.5.5.2 Měření

Pro měření titanu byl vybrán region 1 v oblasti 321,543 – 350,376 nm. Měření probíhalo v režimu scan area, tzn. každý vzorek byl změřen z 16-ti bodů. U bavlny bylo provedeno trojitě měření. Byly vybrány čtyři peaky odpovídající titanu a to peak označený Ti – 1 (334,941 nm), Ti-2 (332,9453 nm), Ti-3 (326,16 nm), Ti-4 (334,1875 nm).

### 3.5.5.3 Kalibrace

Kalibrace byla provedena na bavlněném substrátu pomocí výsledků z metody AAS. Polovina vzorků byla odeslána na detekci TiO<sub>2</sub> metodou AAS a druhá polovina nám zůstala ke kalibraci LIBS. Jednalo se tedy o stejné vzorky.

**Delta C avg** - relativní průměrná odchylka měřené koncentrace od aproximované křivky koncentrací v [%]

**Average** – na řádku average jsou v [%] uváděny koncentrace prvků ve vzorku, zprůměrované přes sérii měření

**Ct [%]** - koncentrace elementu ve standardu (tabulková koncentrace)

**CC [%]** - vypočítaná koncentrace za použití kalibrační křivky

**dC [%]** - relativní aproximační chyba 
$$dC = \frac{C_t - CC}{C_t}$$

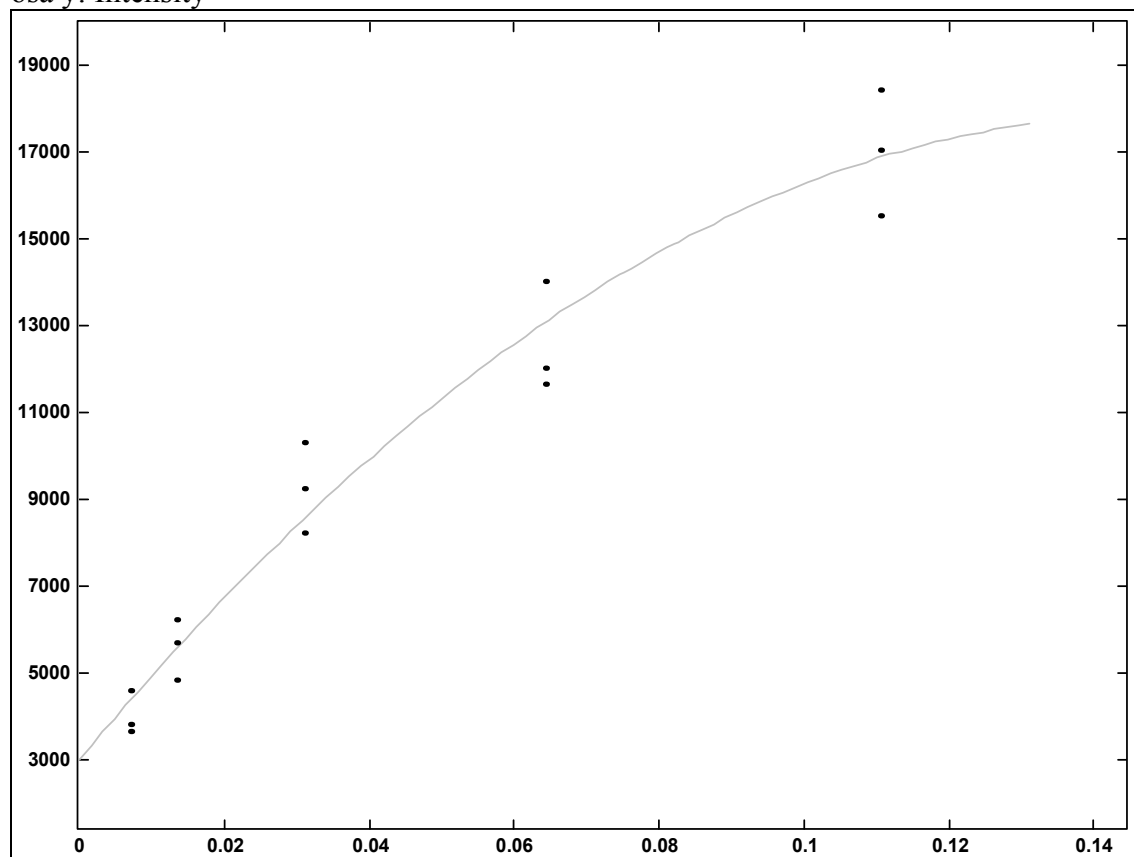
**Intensity** – poměr intenzit analytických a srovnávacích čar

**Ti-1 (334,941 nm)**

Delta C avg. = 11,2644 %

osa x: koncentrace [%]

osa y: Intensity

**Obr. 75:** Kalibrační křivka peaku Ti-1**Tab. 15:** Statistické výpočty ke kalibraci Ti-1 (průměrné hodnoty ze třech měření)

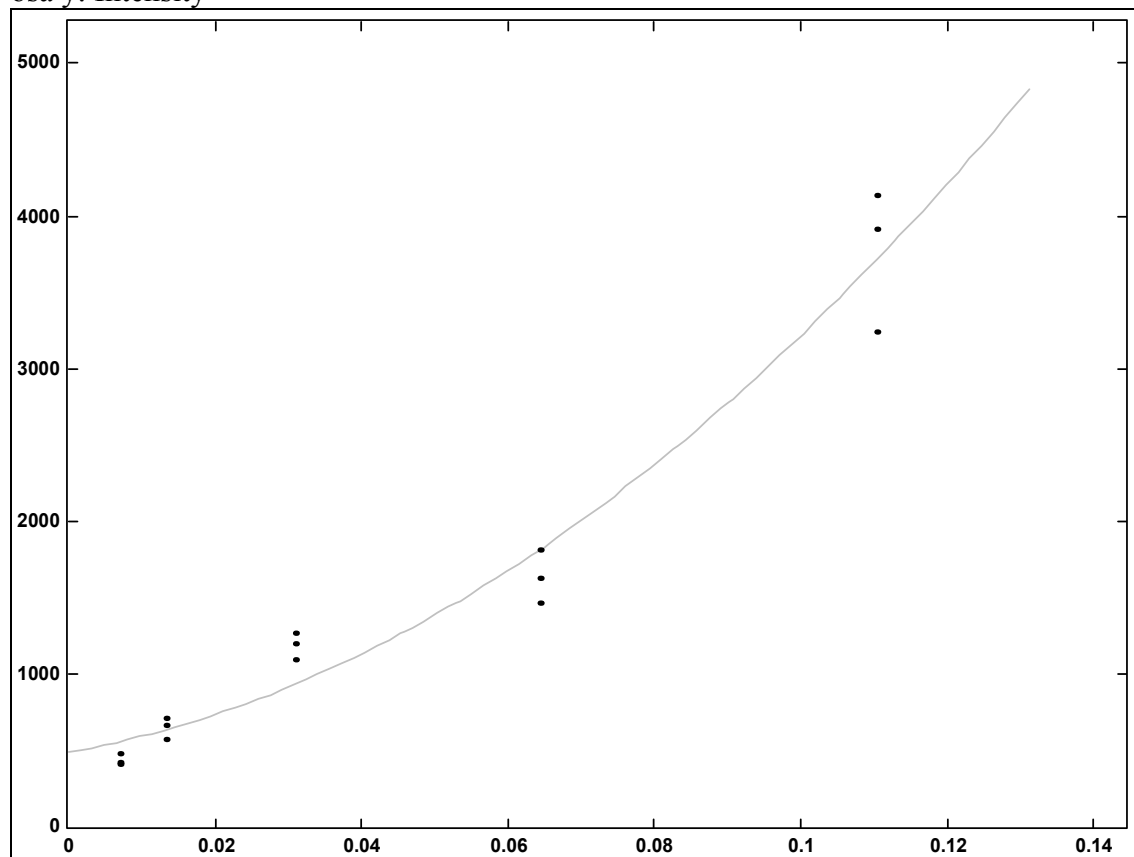
Standard	Ct [%]	CC [%]	dC [%]	Intensity
Ti 10	0,007	0,0052	34,059	4007,813
Ti 20	0,0134	0,0136	-1,525	5577,266
Ti 50	0,031	0,0357	-13,233	9256,238
Ti 100	0,0644	0,0604	6,643	12560,9
Ti 200	0,1105	0,1018	8,563	16996,7

**Ti-2 (332,9453 nm)**

Delta C avg. = 12,445 %

osa x: koncentrace [%]

osa y: Intensity

**Obr. 76:** Kalibrační křivka peaku Ti-2**Tab. 16:** Statistické výpočty ke kalibraci Ti-2 (průměrné hodnoty ze třech měření)

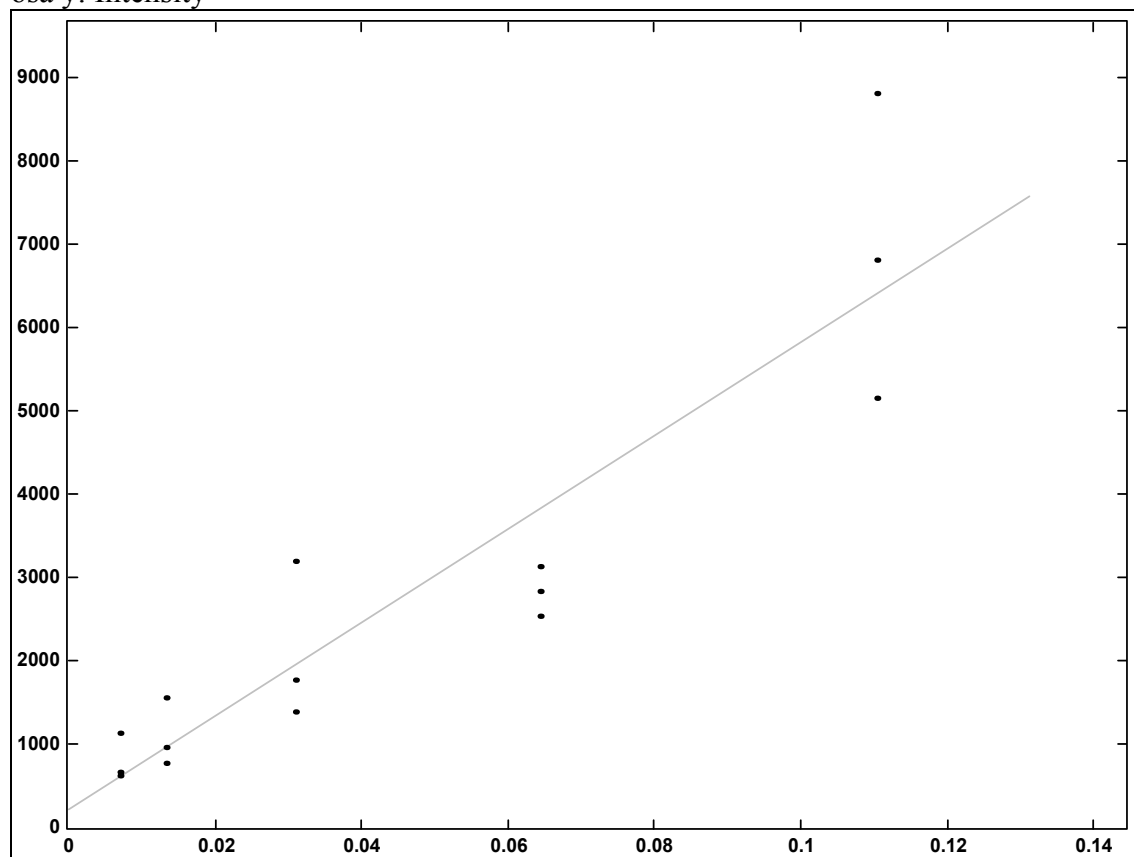
Standard	Ct [%]	CC [%]	dC [%]	Intensity
<b>Ti 10</b>	0,007	-	-	435,4514
<b>Ti 20</b>	0,0134	0,0139	-3,94	646,1183
<b>Ti 50</b>	0,031	0,0421	-26,43	1182,39
<b>Ti 100</b>	0,0644	0,0585	10,11	1632,992
<b>Ti 200</b>	0,1105	0,1111	-0,568	3760,755

**Ti-3 (326,16 nm)**

Delta C avg. = 22,3767 %

osa x: koncentrace [%]

osa y: Intensity

**Obr. 77:** Kalibrační křivka peaku Ti-3**Tab. 17:** Statistické výpočty ke kalibraci Ti-3 (průměrné hodnoty ze třech měření)

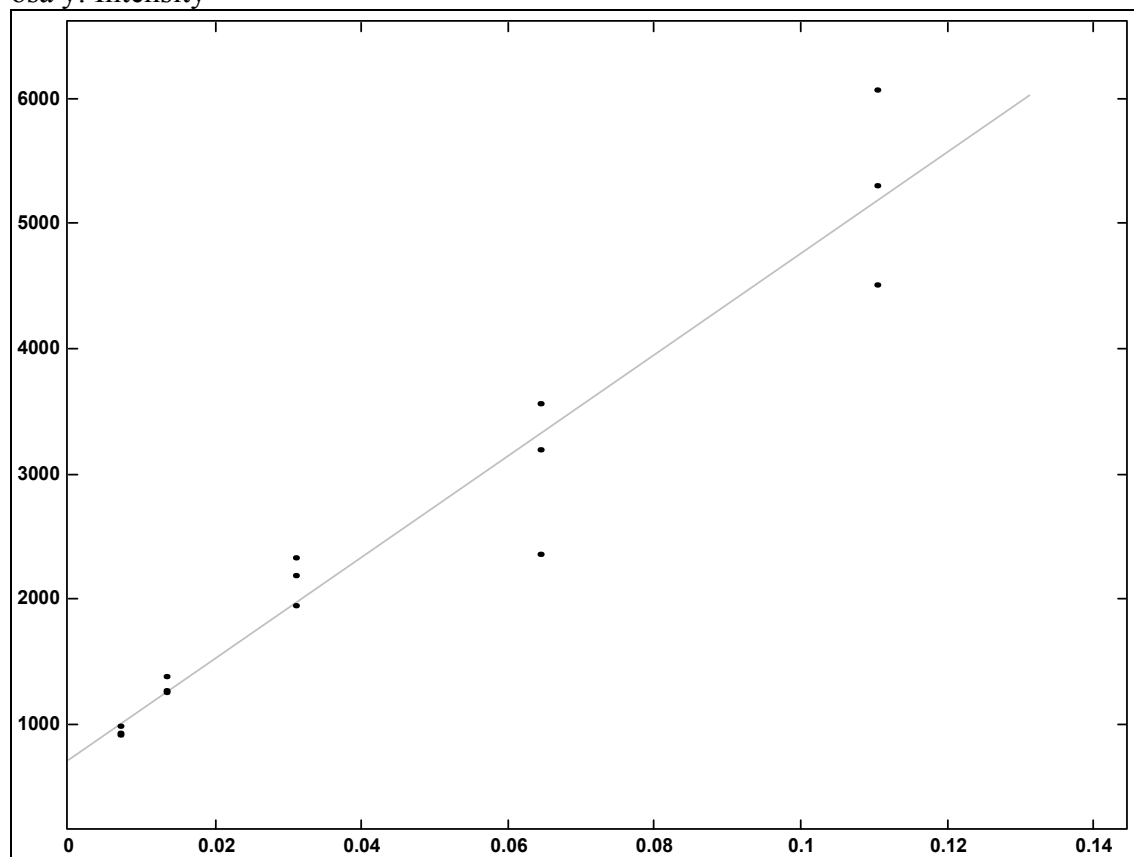
Standard	Ct [%]	CC [%]	dC [%]	Intensity
<b>Ti 10</b>	0,007	0.0105	-33,125	797,0054
<b>Ti 20</b>	0,0134	0,0157	-14,609	1090,621
<b>Ti 50</b>	0,031	0,034	-8,732	2117,432
<b>Ti 100</b>	0,0644	0,0467	37,984	2831,424
<b>Ti 200</b>	0,1105	0,1195	-7,533	6923,892

**Ti-4 (334,1875 nm)**

Delta C avg, = 11,2685 %

osa x: koncentrace [%]

osa y: Intensity

**Obr. 78:** Kalibrační křivka peaku Ti-4**Tab. 18:** Statistické výpočty ke kalibraci Ti-4 (průměrné hodnoty ze třech měření)

Standard	Ct [%]	CC [%]	dC [%]	Intensity
<b>Ti 10</b>	0,007	0.0056	25.966	938.7104
<b>Ti 20</b>	0,0134	0.0144	-7.033	1297.327
<b>Ti 50</b>	0,031	0.0356	-13.039	2157.134
<b>Ti 100</b>	0,0644	0.0575	12.023	3041.465
<b>Ti 200</b>	0,1105	0.1132	-2.379	5296.981

**Ti-1 334,941 nm** Delta C avg. = 11,2644 %**Ti-2 332,9453 nm** Delta C avg. = 12,445 %**Ti-3 326,16 nm** Delta C avg. = 22,3767 %**Ti-4 334,1875 nm** Delta C avg, = 11,2685 %

Po kalibraci vidíme, že peaky mají různé odchylky kalibračních křivek. Jako nejvhodnější k měření se hodí Ti-1 (334,941 nm) a Ti-4 (334,1875 nm). Použitelný je i peak Ti-2 (332,9453 nm).

## 3.5.5.4 Výsledky z měření LIBS

**Bavlna****Tab. 19:** *Výsledky měření čisté bavlny*

<b>Bavlna čistá</b>	<b>peak Ti 1</b>	<b>peak Ti 2</b>	<b>peak Ti 3</b>	<b>peak Ti 4</b>
vzorek 1	0	-	0	0
vzorek 2	0	-	0	0
vzorek 3	0	-	0	0
<b>Average [%]</b>	<b>0</b>	<b>-</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

**Tab. 20:** *Výsledky měření bavlny+TiO<sub>2</sub>*

<b>Bavlna+TiO<sub>2</sub></b>	<b>peak Ti 1</b>	<b>peak Ti 2</b>	<b>peak Ti 3</b>	<b>peak Ti 4</b>
vzorek 1	0,0176	0,0231	0,0137	0,023
vzorek 2	0,0194	0,0248	0,0152	0,0222
vzorek 3	0,0156	0,0192	0,0125	0,0197
<b>Average [%]</b>	<b>0,0175</b>	<b>0,0224</b>	<b>0,0138</b>	<b>0,0217</b>

**Tab. 21:** *Výsledky měření bavlny+plazma+TiO<sub>2</sub>*

<b>Bavlna+plazma+TiO<sub>2</sub></b>	<b>peak Ti 1</b>	<b>peak Ti 2</b>	<b>peak Ti 3</b>	<b>peak Ti 4</b>
vzorek 1	0,0353	0,0446	0,026	0,0433
vzorek 2	0,0479	0,0531	0,0328	0,0552
vzorek 3	0,0372	0,041	0,0259	0,0433
<b>Average [%]</b>	<b>0,0402</b>	<b>0,0463</b>	<b>0,0282</b>	<b>0,0473</b>

**Tab. 22:** *Souhrnné výsledky pro bavlnu*

	<b>peak Ti 1</b>	<b>peak Ti 2</b>	<b>peak Ti 3</b>	<b>peak Ti 4</b>
<b>Bavlna čistá</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Bavlna+TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,0175</b>	<b>0,0224</b>	<b>0,0138</b>	<b>0,0217</b>
<b>Bavlna+plazma+TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,0402</b>	<b>0,0463</b>	<b>0,0282</b>	<b>0,0473</b>



### Odčítání peaků

**Tab. 23:** *Měření bavlny metodou odčítání peaků na Ti-1*

	peak Ti-1	pozadí
čistá bavlna	0	0
bavlna+TiO <sub>2</sub>	1323	71
bavlna+plazma+TiO <sub>2</sub>	1895	105

**Tab. 24:** *Měření bavlny metodou odčítání peaků na Ti-2*

	peak Ti-2	pozadí
čistá bavlna	0	0
bavlna+TiO <sub>2</sub>	311	70
bavlna+plazma+TiO <sub>2</sub>	458,5	95

**Tab. 25:** *Měření bavlny metodou odčítání peaků na Ti-3*

	peak Ti-3	pozadí
čistá bavlna	0	0
bavlna+TiO <sub>2</sub>	267	63,5
bavlna+plazma+TiO <sub>2</sub>	418	92

**Tab. 26:** *Měření bavlny metodou odčítání peaků na Ti-4*

	peak Ti-4	pozadí
čistá bavlna	0	0
bavlna+TiO <sub>2</sub>	628	72
bavlna+plazma+TiO <sub>2</sub>	860	100

**Tab. 27:** *Výsledky měření bavlny metodou odčítání peaků*

	peak Ti-1	peak Ti-2	peak Ti-3	peak Ti-4
čistá bavlna	0	0	0	0
bavlna+TiO <sub>2</sub>	1252	241	203,5	556
bavlna+plazma+TiO <sub>2</sub>	1790	363,5	326	760

### **Textilie – syntetický materiál**

**Tab. 28:** *Výsledky měření PA textilie*

PA textilie	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PA čistý	0,0968	0,0783	0,0598	0,0669
PA+TiO <sub>2</sub>	0,1168	0,0959	0,0437	0,0976
PA+plazma+TiO <sub>2</sub>	-	0,0893	0,0711	0,0862

**Tab. 29:** *Výsledky měření PL textilie*

PL textil	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PL čistý	-	>0,1312	0,1308	>0,1312
PL+TiO <sub>2</sub>	-	>0,1312	>0,1312	>0,1312
PL+plazma+TiO <sub>2</sub>	-	>0,1312	>0,1312	>0,1312

**Tab. 30:** *Výsledky měření PC textilie*

PC textilie	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PC čistý	-	>0,1312	>0,1312	>0,1312
PC+TiO <sub>2</sub>	-	>0,1312	>0,1312	>0,1312
PC+plazma+TiO <sub>2</sub>	-	>0,1312	>0,1312	>0,1312

**Tab. 31:** *Výsledky měření PP textilie*

PP textil	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PP čistý	0,0291	0,027	0,0228	0,0273
PP+TiO <sub>2</sub>	0,0415	0,036	0,0304	0,0401
PP+plazma+TiO <sub>2</sub>	0,0417	0,0386	0,0308	0,0347

**Fólie****Tab. 32:** *Výsledky měření PA fólie*

PA fólie	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PA čistý	< 0	-	< 0	< 0
PA+TiO <sub>2</sub>	< 0	-	< 0	< 0
PA+plazma+TiO <sub>2</sub>	< 0	-	< 0	< 0

**Tab. 33:** *Výsledky měření PL fólie*

PL fólie	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PL čistý	< 0	-	< 0	< 0
PL+TiO <sub>2</sub>	< 0	-	0,003	< 0
PL+plazma+TiO <sub>2</sub>	< 0	-	< 0	< 0

**Tab. 34:** *Výsledky měření PE fólie*

PE fólie	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
PE čistý	< 0	< 0	< 0	0,0038
PE+TiO <sub>2</sub>	0,0105	0,0247	< 0	0,0199
PE+plazma+TiO <sub>2</sub>	0,053	0,0446	0,0059	0,0726

**Tab. 35:** *Výsledky měření celofánu*

celofán	peak Ti 1	peak Ti 2	peak Ti 3	peak Ti 4
celofán čistý	0,0155	0,0681	-	0,0712
celofán+TiO <sub>2</sub>	0,0132	0,0607	-	0,0487
celofán+plazma+TiO <sub>2</sub>	0,0012	< 0	0,0001	-

### 3.5.5.5 Zhodnocení LIBS

Metoda měření  $\text{TiO}_2$  na LIBS byla vytvořena primárně pro bavlněný materiál. Proto výsledky na syntetických materiálech musíme brát jen jako orientační. U fólií tato metoda poskytovala výsledky mimo hranice reálně možných hodnot.

Bavlněný substrát, který byl modifikován plazmou, obsahoval oproti předem neupravované bavlně více než dvojnásobek  $\text{TiO}_2$ . U vybraných peaků Ti-1 je to o 129,7 % a u Ti-4 je to o 118 %  $\text{TiO}_2$  více než u plazmatem nemodifikovaného materiálu.

U syntetických materiálů vidíme, že modifikace plazmou neměla žádný měřitelný účinek. Problém nastal už při výběru materiálu, protože všechny syntetický substrát byl matován titanem. Proto měříme dohromady  $\text{TiO}_2$  i titan, kterým byl substrát matován.

Bylo provedeno i ruční odčítání peaků, které je ale méně přesné než automatický odečet pomocí specializovaného softwaru. V celé šíři spektra byl nalezen jen jeden peak, který by mohl odpovídat uhlíku. Protože se tento peak měnil u materiálu s  $\text{TiO}_2$  a u materiálu modifikovaného plazmou s  $\text{TiO}_2$ , existuje předpoklad, že tento peak patří také titanu.

### 3.6 Test fotoaktivity textilních materiálů

Byl proveden test fotoaktivity textilních materiálů pomocí destilované vody. Nejdříve jsme vzorky nechali 24 hodin odležet ve tmě a pak jsme provedli test neozářených substrátů. Test probíhal za tmy při svíčke, která nevydává záření v UV spektru, aplikací kapek na povrch tkaniny o velikosti 10  $\mu$ l.

K porovnání byl udělán druhý test, kde jsme použili UV lampu a nechali působit UV záření po dobu 10 minut. Následovalo odležení 2 minuty a pak aplikace kapek destilované vody o velikosti 10  $\mu$ l na povrch substrátů.

Na bavlněném substrátu se kapka vpíjí okamžitě nezávisle na úpravě nebo ozáření.



**Obr. 79:** UV lampa NU-8 KL se dvěma zářivkami KW 254 nm a LW 366 nm

#### Výsledky měření:

**Tab. 36:** Výsledky fotoaktivity PA textilie

PA	Čas vpití kapky	
	Neozářený	Ozářený
PA čistý	25 s	1 s
PA + TiO <sub>2</sub>	16 s	2 s
PA + plazma + TiO <sub>2</sub>	260 s	2 s

**Tab. 37:** *Výsledky fotoaktivity PC textilie*

PC	Čas vpítí kapky	
	Neozářený	Ozářený
PC čistý	2 s	1 s
PC + TiO <sub>2</sub>	2 s	2 s
PC + plazma + TiO <sub>2</sub>	2 s	1 s

**Tab. 38:** *Výsledky fotoaktivity PL textilie*

PL	Čas vpítí kapky	
	Neozářený	Ozářený
PL čistý	30 min. a více	21 s
PL + TiO <sub>2</sub>	99 s	40 s
PL + plazma + TiO <sub>2</sub>	32 s	3 s

**Tab. 39:** *Výsledky fotoaktivity PP textilie*

PP	Čas vpítí kapky	
	Neozářený	Ozářený
PP čistý	30 min. a více	30 min. a více
PP + TiO <sub>2</sub>	30 min. a více	30 min. a více
PP + plazma + TiO <sub>2</sub>	30 min. a více	30 min. a více

Je nutné brát v úvahu fakt, že tento test mohl být ovlivněn několika aspekty. Za prvé roztok nanočástic TiO<sub>2</sub> je pravděpodobně v glycerolu, který ovlivňuje vpíjení kapek. Dále nevíme jak je úprava rovnoměrná.

U třech materiálů jsme nedošli k žádným závěrům z důvodu okamžitého, či rychlého vsáknutí kapky vody (bavlna, PC) nebo byl materiál silně hydrofobní (PP).

V případě PA vidíme velmi dlouhý čas vpíjení kapky u neozářeného plazmaticky upraveného vzorku s TiO<sub>2</sub>, kde můžeme předpokládat že anatasová struktura TiO<sub>2</sub> je bez UV světla velmi hydrofobní.

---

U PL materiálu vidíme, že u všech ozářených vzorků se výrazně zkrátila doba vpíjení kapky. Stojí za povšimnutí, že PL čistý materiál je silně hydrofobní (30 min. a více) bez UV záření. Po ozáření se vpití kapky velmi urychlilo (21 s).

U materiálů PC a PP jsou rozdíly minimální nebo žádné. Materiálu z PP nepomohla ani plazmatická úprava k větší smáčivosti.

## 4 ZÁVĚR

V diplomové práci byl použit experimentální roztok sol  $\text{TiO}_2$  v glycerolu. Velikost částic  $\text{TiO}_2$  v solu byla cca 10 nm. Další podrobnosti o roztoku nejsou známy.

Pro aplikaci  $\text{TiO}_2$  byly vybrány následující substráty. U textilií to jsou PA, PL, PC, PP a bavlna, s fólií PA, PL, PE a celofán. Velkým problémem se ukázal výběr syntetického materiálu, který byl více či méně matovaný titanem.

Byly vytvořeny vzorky modifikované plazmatem a nánosem  $\text{TiO}_2$ , vzorky bez plazmatické úpravy a s nánosem  $\text{TiO}_2$  a vzorky bez jakékoliv úpravy. Plazmatická úprava probíhala na lineárním koplanárním bariérovém reaktoru. Nános  $\text{TiO}_2$  byl proveden klocováním v Petriho miskách.

Hlavním cílem diplomové práce bylo zjistit vliv modifikace plazmatem na sorpci nanočástic  $\text{TiO}_2$ . Byla vyvinuta nová metoda měření na LIBSu pro stanovení  $\text{TiO}_2$  na bavlněném materiálu. V rámci možností diplomové práce nebylo možné vytvořit metody pro všechny materiály. Proto výsledky na syntetických materiálech musíme brát jen jako orientační, zejména při měření fólií tato metodika poskytovala značně diskutabilní výsledky. Tuto metodu lze doporučit ke zjišťování titanu na bavlněném substrátu.

Bylo zjištěno, že bavlněný substrát, který byl modifikován plazmou, obsahoval více než dvojnásobek  $\text{TiO}_2$  vůči bavlně, která neměla žádnou úpravu. Modifikace plazmou měla na bavlněný materiál velmi pozitivní účinek.

Sol nanočástic  $\text{TiO}_2$  měl minimální tendenci sorbovat na syntetický materiál.

Kalibrační vzorky na LIBS byly změřeny metodou AAS v laboratoři firmy INOTEX. Bohužel jejich metodika nebyla schopna detekovat  $\text{TiO}_2$  pod 70 ppm a proto z 10 kalibračních vzorků vyšel výsledek jen u pěti. Chybí tedy vzorky pro kalibraci s nízkou koncentrací  $\text{TiO}_2$ .



Měření UV absorpce a UPF ukázaly stejné výsledky jako předchozí metody a to výrazné navýšení  $\text{TiO}_2$  na modifikovaném bavlněném substrátu.

Podařilo se prokázat vliv  $\text{TiO}_2$  na sorpci kapek vody na polyesteru a polyamidu. U těchto materiálů vidíme velký rozdíl při sorpci kapek u ozářených a neozařených vzorků.

Překvapením bylo zjištění velké hydrofobnosti čistého polyesterového vzorku bez UV záření, u kterého se kapka nevpila ani po 30 minutách. Ozářením UV lampou se tento čas zkrátil na 21 sekund.

Díky nově navrženým metodám detekce se podařilo prokázat výrazně pozitivní vliv plazmových úprav na sorpci titanu některých substrátů. Současně byl zjištěn nepatrný vliv úpravy na syntetický materiál. Z důvodu omezení detekčních metod nebylo možné zjistit přesné koncentrace  $\text{TiO}_2$  na kalibračních vzorcích pro LIBS.

Téma této práce a s tím související je velmi perspektivní oblastí pro další odborný výzkum. Potenciál využití nanočástic  $\text{TiO}_2$  je obrovský pro jejich antibakteriální, fotokatalytické vlastnosti a jejich UV absorpční schopnosti. Současně se ovšem jedná o oblast stále dosti neprobádanou a otevřenou vývoji nových metod a postupů, vedoucích k případnému budoucímu praktickému využití objevených poznatků.

## 5 LITERATURA

- [1] Langmuir I., "Oscillations in ionized gases," Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 1928
- [2] Shishoo R., Plasma technologies for textiles, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2007
- [3] Roth, J.Reece, Industrial plazma engineering. volume 2, Applications to nonthermal plazma processing; Institute of Physics Publishhing, 2001
- [4] volně ke stažení na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Skupenstv%C3%AD> [2008-11-22]
- [5] Krčma František, Plazma za sníženého tlaku vlastnosti a aplikace, volně ke stažení na [http://www.vakspol.cz/lsvt06/krcma\\_lsvt06.pdf](http://www.vakspol.cz/lsvt06/krcma_lsvt06.pdf) [2008-11-23]
- [6] Fujishima,A;Hashimoto;K.;Watanabe,T.: TiO<sub>2</sub> fotokatalýza: základy a aplikace, Praha, Silikátový svaz, 2002
- [7] volně ke stažení na <http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html> [2008-12-03]
- [8] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Fyzika\\_plazmatu](http://cs.wikipedia.org/wiki/Fyzika_plazmatu) [2008-12-02]
- [9] Carreher, Ch.E.: Seymour/Carraher's Polymer chemistry, CRC Press, 2007
- [10] Havlíček Josef, Elementární procesy v plazmatu, volně ke stažení na <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=1> [2008-11-22]
- [11] G.A. Abraham, P.M. Fontiny, T.R. Cuadrado, J. Appl. Polymer Sci., 1997
- [12] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, Sborník International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 23) 1997, Toulouse, France
- [13] Mária Odrášková, Jozef Ráhel', Anna Zahoranová, Radovan Tiňo, Mirko Černák, Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing, (NLD). ISSN 0272-4324. Ročník 28, číslo 2, s. 203-211
- [14] Kogelschautz U.: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.23, No. 1, March (2003) 146.
- [15] Buršíková V., Sřahel P., Navrátil Z., Buršík J., and Janča J., Surface enregy evalution of plasma treated materials by contact angle measurement. Masaryk Univerzity, brno, 2004
- [16] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan\\_\(prvek\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_(prvek)) [2008-11-02]

- [17] Stwertka, Albert (1998). "Titanium". Guide to the Elements (Revised ed.). Oxford University Press. pp. 81–82. ISBN 0-19-508083-1.
- [18] volně ke stažení na <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/179054-titan-prvek> [2008-11-02]
- [19] Holzbecher Z.: Analytická chemie, SNTL, Praha 1974
- [20] Titanium dioxide – Titania. [2009-02-10]. Dostupné z <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1179> [2008-12-02]
- [21] "Titanium Dioxide Manufacturing Processes". Millennium Inorganic Chemicals. volně ke stažení na [http://www.millenniumchem.com/Products+and+Services/Products+by+Type/Titanium+Dioxide+Paint+and+Coatings/r\\_TiO2+Fundamentals/Titanium+Dioxide+Manufacturing+Processes\\_EN.htm](http://www.millenniumchem.com/Products+and+Services/Products+by+Type/Titanium+Dioxide+Paint+and+Coatings/r_TiO2+Fundamentals/Titanium+Dioxide+Manufacturing+Processes_EN.htm). [2009-05-18]
- [22] volně ke stažení na [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty\\_barviva.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html) [2009-05-18]
- [23] volně ke stažení na <http://www.lambdaphoto.co.uk/applications/100.200> [2009-04-03]
- [24] Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy, (LIBS) as a new in situ chemical sensing technique for the deep ocean, Anna P. M. Michel, Norman E. Farr, and Alan D. Chave
- [25] Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Celio Pasquini,\* Juliana Cortez, Lucas M. C. Silva and Fabiano B. Gonzaga, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 13084-971 Campinas-SP, Brazil
- [26] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Pru%C5%BEn%C3%A1\\_sr%C3%A1%C5%BEka](http://cs.wikipedia.org/wiki/Pru%C5%BEn%C3%A1_sr%C3%A1%C5%BEka) [2009-05-19]
- [27] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Nepru%C5%BEn%C3%A1\\_sr%C3%A1%C5%BEka](http://cs.wikipedia.org/wiki/Nepru%C5%BEn%C3%A1_sr%C3%A1%C5%BEka) [2009-05-19]
- [28] volně ke stažení na <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium> [2009-05-20]
- [29] Soldán, M.: Využitie fotokatalytických vlastností TiO<sub>2</sub>. Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva, Materiálovo-technologická fakulta STU, 2002. [2009-01-15].
- [30] Dostupné z <http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm> [2009-02-15]
- [31] KRONOS, INC. KRONOS, Titanox and KRONOS design, 1996

- [32] volně ke stažení na  
<http://www.atg.cz/?page=302&PHPSESSID=a876965c391f5f082bec12ef45debd72>  
[2009-05-17]
- [33] Jirkovský, přednášky, volně ke stažení na  
[http://www.jhinst.cas.cz/3nastroje/data/dokument/soubor/Sbornik\\_Jirkovsky\\_prednaska\\_LS2008.pdf](http://www.jhinst.cas.cz/3nastroje/data/dokument/soubor/Sbornik_Jirkovsky_prednaska_LS2008.pdf) [2009-03-09]
- [34] volně ke stažení na  
[http://www.plasma.de/cz/plasmasystems/electron\\_microscopy.html](http://www.plasma.de/cz/plasmasystems/electron_microscopy.html) [2009-03-010]
- [35] volně ke stažení na <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.0.html>  
[2009-03-09]
- [36] P. Bartl, A. Delong, V. Drahoš, I. Hrivňák, M. Rosenberg: Metody elektronové mikroskopie. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1964
- [37] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD\\_mikroskop](http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD_mikroskop)  
[2009-03-09]
- [38] Tomáš Bílý BAKALÁŘSKÁ PRÁCE Fyzikální principy transmisní a skenovací elektronové mikroskopie JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUĎĚJOVICÍCH
- [39] volně ke stažení na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometr> [2009-03-08]
- [40] volně ke stažení na [www.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/anchem14a.doc](http://www.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/anchem14a.doc)  
[2009-03-01]
- [41] Základy spektrofotometrie, volně ke stažení na  
[www.lfhk.cuni.cz/chemie/dokumenty/Praktika/zima/ZS06\\_spektrofotometrie\\_08.doc](http://www.lfhk.cuni.cz/chemie/dokumenty/Praktika/zima/ZS06_spektrofotometrie_08.doc)  
[2009-02-02]
- [42] volně ke stažení na <http://www.chemweb.estranky.cz/clanky/ksicht---serial/infracervena-spektrofotometrie> [2009-01-08]
- [43] volně ke stažení na  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Atomov%C3%A1\\_absorp%C4%8Dn%C3%AD\\_spektrometrie](http://cs.wikipedia.org/wiki/Atomov%C3%A1_absorp%C4%8Dn%C3%AD_spektrometrie)  
[2009-02-18]
- [44] volně ke stažení na <http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/AAS.html>  
[2009-02-20]
- [45] The Journal of Cotton Science 9:47–55 (2005) 47, <http://journal.cotton.org>, © The Cotton Foundation 2005, TEXTILE TECHNOLOGY, The Ultraviolet Protection Factor of Naturally-pigmented Cotton, Gwendolyn Hustvedt and Patricia Cox Crews\*
- [46] Tušl, J.: Fotografie – fotochemie a technologie, SPN Praha, 1984

- 
- [47] Šimková, M., Šimek, J.: Kvalifikační příručka fotografa a laboranta, Práce Praha, 1973
- [48] volně ke stažení na <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyester> [2009-02-19]
- [49] volně ke stažení na [http://www.cirfs.org/frames\\_03\\_09.htm](http://www.cirfs.org/frames_03_09.htm) [2009-02-19]
- [50] Militký, J.: Textilní vlákna klasická a speciální, TU v Liberci, 2002
- [51] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyamidov%C3%A1\\_vl%C3%A1kna](http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyamidov%C3%A1_vl%C3%A1kna) [2009-02-19]
- [52] volně ke stažení na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Nylon> [2009-02-19]
- [53] volně ke stažení na <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene> [2009-02-19]
- [54] volně ke stažení na [http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyakrylnitrilov%C3%A1\\_vl%C3%A1kna](http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyakrylnitrilov%C3%A1_vl%C3%A1kna) [2009-02-19]
- [55] Informace z: Technický naučný slovník. I díl, A-D. Praha: SNTL, 1981.
- [56] volně ke stažení na [http://www.soveko.cz/web/slovník/word\\_9/polyethylen.aspx](http://www.soveko.cz/web/slovník/word_9/polyethylen.aspx) [2009-02-22]
- [57] volně ke stažení na [http://www.rmi.cz/index.php?ref=7&child\\_id=244](http://www.rmi.cz/index.php?ref=7&child_id=244) [2009-02-22]
- [58] volně ke stažení na <http://www.rmi.cz/index.php?ref=7&id=88> [2009-02-22]
- [59] Petr Adamec, Filip Plášil, Jaromír Polák, Atomová absorpční spektroskopie [2009-03-28]
- [60] Josef Dembický, Přednášky pro předmět Textilní nanomateriály
- [61] volně ke stažení na <http://home.zcu.cz/~paitlova/druha.Html#Plazmactvrteskupenstvi> [2009-05-22]
- [62] volně ke stažení na <http://www.plasma.de/cz/index.html> [2009-05-22]
- [63] volně ke stažení na <http://www.export-japan.com/marketing/titernal/tio2.html> [2009-03-12]
- [64] volně ke stažení na <http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/AAS.html> [2009-03-12]